

TEHNOLOGIA COLORANTILOR

suport curs

IV CISOPC

Cuprinsul cursului

Partea I. Generalități.

Partea II. Vopsirea suporturilor textile cu
coloranți organici

Partea III. Lacuri și vopsele

Partea I. Generalități

- Definiția coloranților
- Generalități legate de lumină și culoare
- Clasificare funcție de structură
- Clasificare tinctorială

Coloranții sunt substanțe organice naturale sau sintetice colorate, care absorb lumina în domeniul vizibil al spectrului și au proprietatea de a colora corpurile pe care sunt aplicate (fibre textile, piele, hârtie, etc.), rezistă în timp la lumina, spălare, frecare.

Culoarea substanțelor se datorează prezentei în moleculă a unor grupe de atomi, numite *grupe cromofore* sau *cromofori*, care absorb selective diferite radiații ale luminii, fiecărui cromofor corespunzându-i una sau mai multe benzi de absorbție în spectrul vizibil.

Cele mai importante grupe cromofore sunt:

- | | |
|-------------------|------------------|
| a) grupa nitrozo | -N=O |
| b) grupa nitro | -NO ₂ |
| c) grupa azo | -N=N- |
| d) grupa cetonica | -C=O |
| e) dubla legătura | >C=C< |

Substanțele care conțin în moleculă lor unul sau mai mulți cromofori și se numesc *cromogene* și sunt colorate

Pentru ca un cromogen ,adica o substanta colorata,sa fie colorant ,el trebuie sa conțină si o alta categorie de grupari numite *auxocrome*.

Principalele grupe auxocrome sunt:

a) grupa amino $-\text{NH}_2$, $-\text{NH}-\text{R}$, $-\text{NR}_2$,

b) grupa hidroxil fenolica (si derivații ei alchilati) ($\text{Ar}-\text{OH}$, $\text{Ar}-\text{O}-\text{R}$)

Grupele auxocrome, pe lângă faptul ca imprima substanței proprietatea de a colora, produc o închidere si o intensificare a culorii.

Pentru a asigura solubilitatea unor coloranți în apă, se introduc în molecula lor grupe solubilizante, precum grupa sulfonică ($-\text{SO}_3\text{H}$, COOH).

Coloranții și pigmenții nu constituie articole de consum direct ci elemente esențiale în finisarea sa condiționarea obiectelor.

Generalități legate de lumină și culoare

Culoarea este proprietatea substanțelor de a absorbi și a reflecta selectiv cele șapte culori fundamentale ale luminii albe.

Culoarea asigură creșterea randamentului fizic și intelectual, diminuarea oboselii, deconectare nervoasă, crează o stare de confort fizic și psihic, dobândește funcții de cunoaștere, avertizare și semnalizare, ne conferă echilibru.

Radiația luminoasă este un câmp electromagnetic oscilant sinusoidal, caracterizat de lungimea de undă λ , frecvența $\nu = c/\lambda$ și energia proprie E .

Domeniul vizibil al radiațiilor este 380-820 nm.

Substanțele colorate absorb numai anumite radiații din spectrul vizibil și le reflectă pe celelalte, care ajung la ochiul nostru.

Substanțele colorate au culoarea spectrului reflectat.

Când un compus absoarbe o radiație a spectrului, el are culoarea radiației complementare.



Dacă un obiect absoarbe toate radiațiile din spectrul vizibil el va apărea colorat în negru.

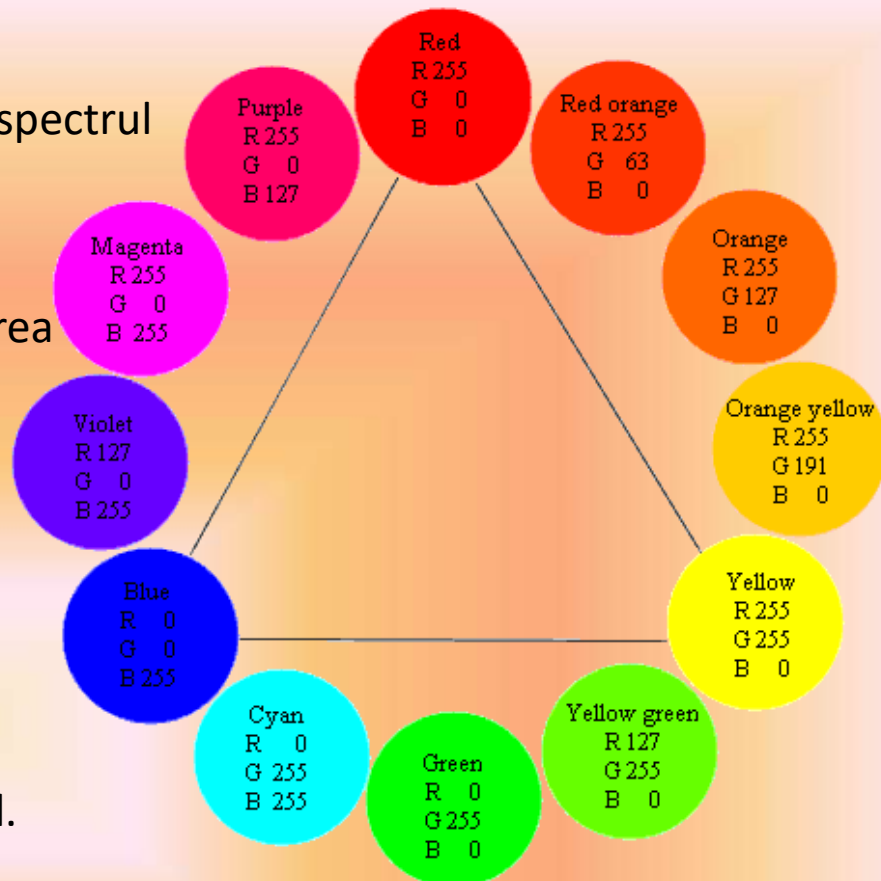
Dacă este transparent față de radiații va apărea incolor

Două culori spectrate sunt complementare, dacă, amestecate, dau senzația de alb.

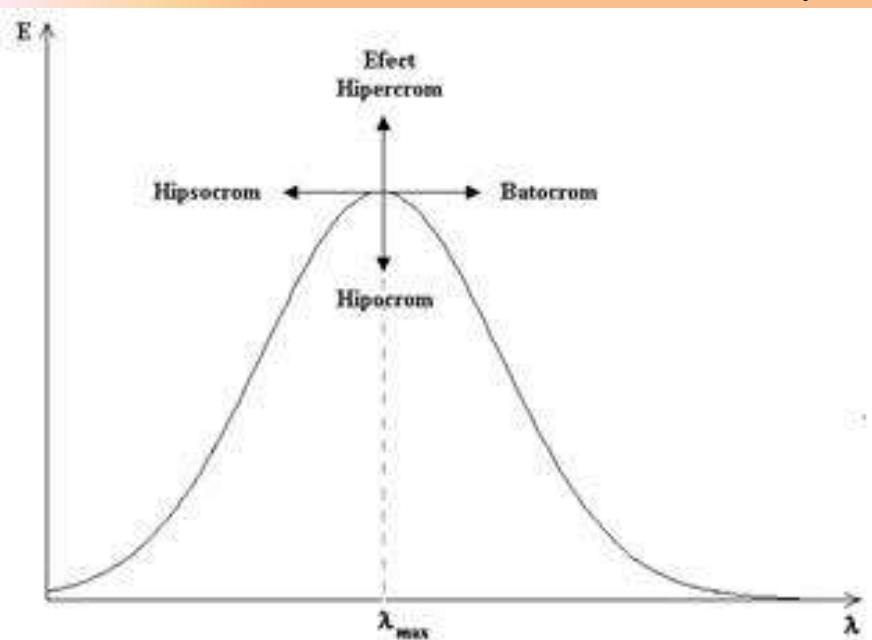
Substanțele apar albe ochiului omenesc, dacă reflectă toate radiațiile spectrului vizibil.

Culoarea unui obiect este determinată de absorbția selectivă într-o singură regiune a spectrului. Ea va fi percepută drept culoarea complementară radiației absorbite.

Experimental s-a observat că mulți compuși colorați organici se decolorează prin reducere, de unde s-a tras concluzia că există o strânsă legătură între culoare și nesaturarea moleculei.



În general, absorbția luminii se poate exprima grafic printr-o curbă Gaussiană. Prin modificarea structurii unei molecule pot apărea următoarele efecte:

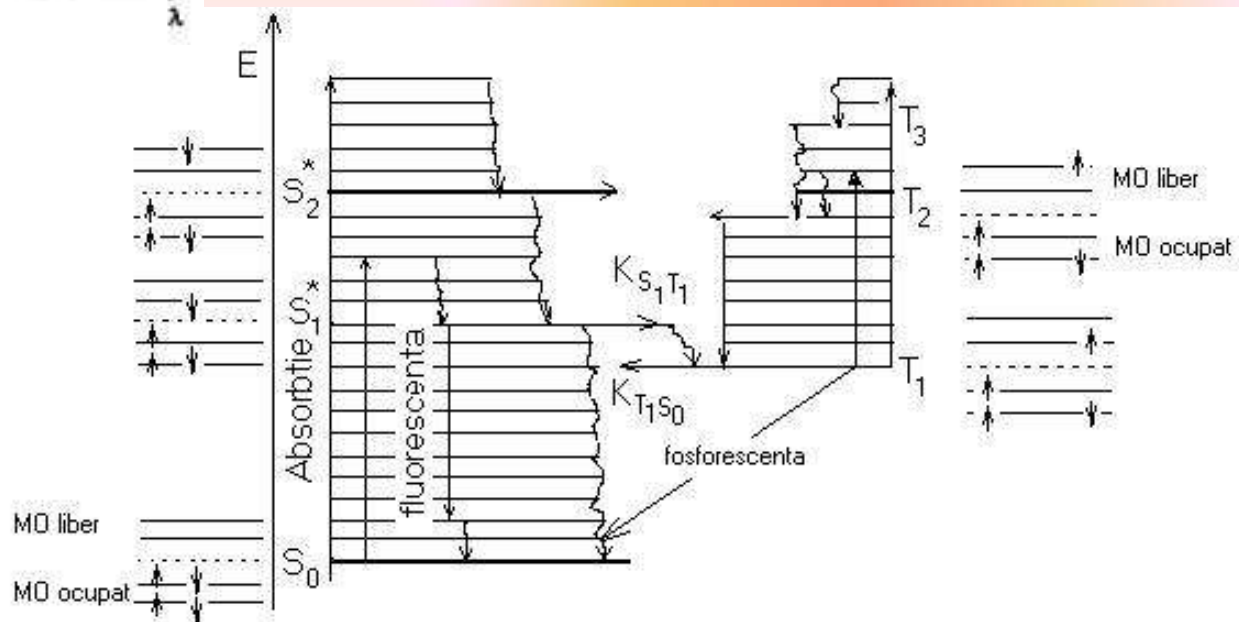


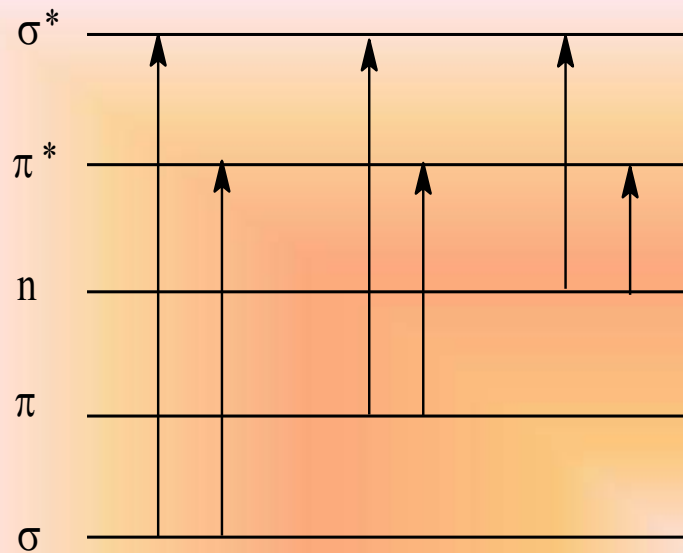
Diferența între nivelele energetice determină lungimea de undă a radiației care va fi absorbită.

Molecula absoarbe aceste radiații ale căror lungimi de undă sunt egale cu diferența de energie între nivelele permise ale moleculei.

Energia poate fi disipată:

- Termic,
- Prin reacție fotochimică,
- Prin fluorescență
- Prin fosforescență





- Orbitalii de legătură σ implică legături simple (C-C, C-H)
- Orbitalii de legătură π apar între atomii dublu legați (C=C, C=O, C=N)
- Orbitalii de nelegătură n sunt orbitali ocupați de electronii neparticipanți (radicali liberi R-C $^\circ$, heteroatomi, N, O, Cl)
- Orbitalii de antilegătură (σ^* , π^*) sunt instabili. Ei sunt vacanți în stare fundamentală.

Tranzițiile electronice sunt fenomene prin care, în urma absorbției de energie, un electron trece de pe un nivel fundamental pe un orbital molecular instabil.

Tranzițiile electronilor de pe orbitalii σ necesită radiații cu lungime de undă mică (care au energie mare). Ele apar la radieră cu UV de vid.

Tranzițiile de pe nivelul n necesită cea mai mică cantitate de energie, deci va absorbi radiații cu lungime de undă mare. Apar la radieră cu lumină în UV apropiat sau vizibil.

Tranzițiile electronice sunt funcție de:

- Energia cuantei de lumină absorbită,
- Propabilitatea producerii tranziției (ϵ)

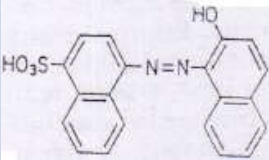
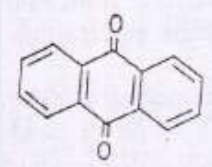
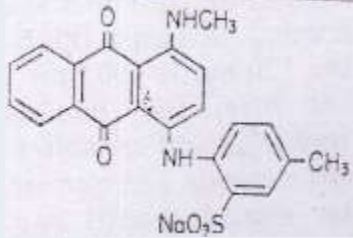
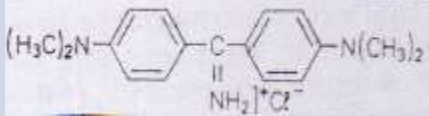
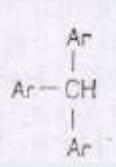
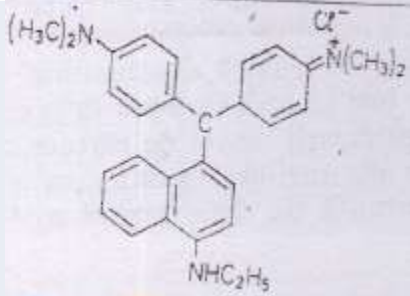
Clasificarea coloranților

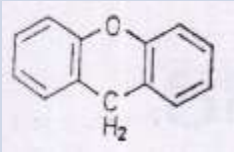
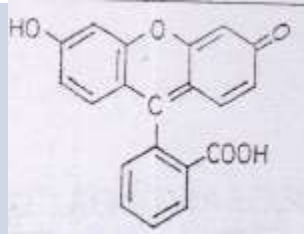
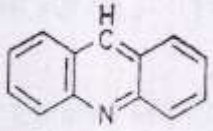
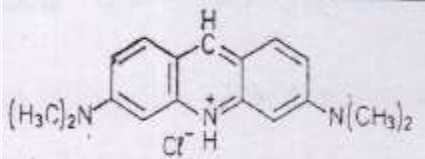
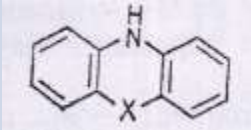
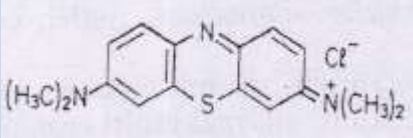
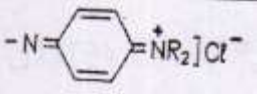
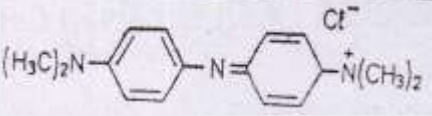
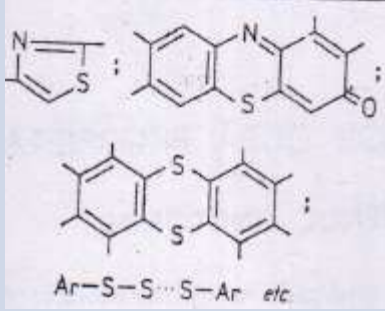
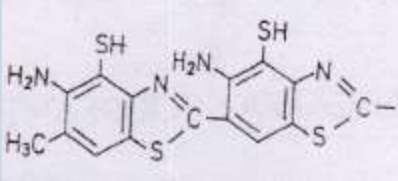
- *după constituția chimică*

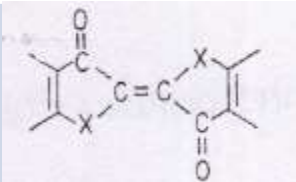
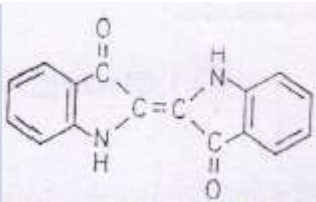
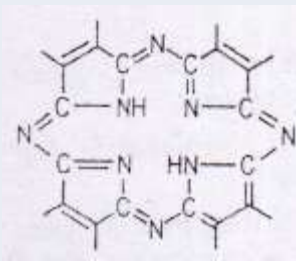
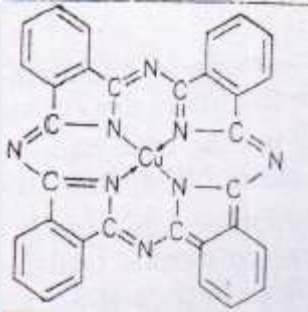
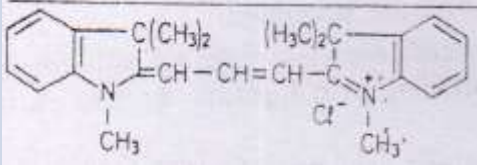
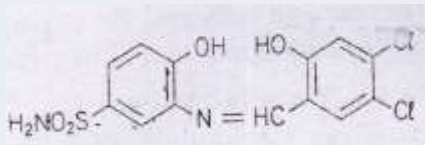
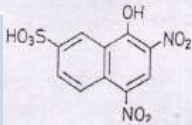
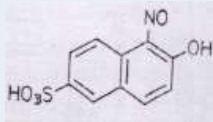
(are în vedere unele unități structurale și grupe cromofore care intra în constituția moleculelor coloranților)

- *dupa proprietățile tinctoriale.*

CLASIFICAREA COLORANTILOR DUPA STRUCTURA CHIMICA

Clasa de coloranți	Cromoforul caracteristic	Exemplu
Coloranți azoici	-N=N-	 <p>Roșu acid 88</p>
Coloranți antrachinonici și policiclocetonici		 <p>Albastru acid 27</p>
Coloranți diarilmetanici	Ar-CH ₂ -Ar	 <p>Auramina O</p>
Coloranți triarilmetanici		 <p>Albastru bazic 11</p>

Clasa de coloranți	Cromoforul caracteristic	Exemplu
Coloranți xantenici		 Fluoresceina
Coloranți acridinici		 Oranj de acridină
Coloranți azinici: - Fenazinici (X=NH) - Oxazinici (X=O) - Tiazinici (X=S)		 Albastru metilen
Coloranți chinoniminici (R = H, alchil)		 Verdele lui Bindschelder
Coloranții de sulf		 Oranj de sulf

Clasa de coloranți	Cromoforul caracteristic	Exemplu
Coloranți indigoizi (X = NH) și tioindigoizi (X=S)		 Indigoul
Coloranți ftalocianinici		 Ftalocianina de cupru
Coloranți metinici și polimetinici	$-C(=C-C)_n=$ Unde $n=0$ sau un număr întreg sau $(-C=C-C)_n$ unde $n =$ număr întreg	 Roșu bazic 12
Coloranți azometinici	-N=CH-	 Galben de dispersie
Coloranți nitro	-NO ₂	 Galben naftol S
Coloranți nitrozo	-NO	 Verde acid 1

In afara colorantilor „simpli”, cu un singur cromofor, exista numeroase alte clase cu structura mixta, care poseda doi sau mai multi cromofori in molecula; . Se pot mentiona astfel colorantii antrachinon-azoici, indigoid-azoici, ftalocianin-azoici etc,,

CLASIFICAREA COLORANTILOR DUPA PROPRIETATILE TINCTORIALE

Prin fenomen tinctorial se intelege tendința moleculelor unui colorant de a trece din soluție sau dispersie apoasa pe o fibra textila, la suprafata de contact dintre acestea.

Procesul implica urmatoarele etape:

- difuzia colorantului din solutie sau suspensie catre suprafata exterioara a fibrei,
- adsorbția colorantului pe fibra textilă,
- difuzia colorantului în interiorul fibrei
- fixarea colorantului in interiorul fibrei textile.

(Ultima etapa este conditionata de natura fortelor care se pot stabili intre colorant și fibra, decide afinitatea dintre colorant i suportul pe care acesta este aplicat)

Cu exceptia vopsirilor in care legarea colorantului de suport este covalenta (cazul colorantilor *reactivi*), in toate celelalte cazuri fenomenul tinctorial este reversibil, stabilindu-se o relatie de directa proportionalitate intre concentratia colorantului in fibra, C_1 [mg/g], și concentratia acestuia in solutie (in baia de vopsire epuizata C_s [mg/ml], atunci cind $C_1 < \text{concentratia de saturatie}$.

Procesul de vopsire implica drept *parteneri colorantul Z și -un suport* (frecvent o fibra textila), care determina natura si intensitatea interactiunilor care se stabilesc intre acestea (legaturi de hidrogen, forte van' der Waals, interactiuni dipol-dipol, atractii electrostatice, reactii chimice etc).

CLASIFICAREA TINCTORIALA A FIBRELOR TEXTILE

Din punct de vedere *tinctorial* o *importantă* deosebita prezinta *hidrofilia și polaritatea suportului pe care este aplicat colorantul*.

Sub acest aspect suporturile textile pot fi:

-*polare-hidrofile*: fibrele proteice (lâna, matasea naturala, pielea), poliamidele (Nylon), celuloza;

-*polare-hidrofobe*: fibrele poliacrilonitrilice (Melana), triacetatul de celuloza;

- *nepolare, neionice- hidrofobe*: fibrele poliesterice, poliolefinice (polipropilena), diferite mat. plastice din polistiren, polimetacrilat de metil, polietilena etc.

CLASIFICAREA TINCTORIALA A COLORANTILOR

Aceasta clasificare are drept criteriu *tipul interacțiunii dintre coloranți și suportul textil* pe care acesta este aplicat.

1) *Coloranți acizi* - vopsesc sub forma anionica fibrele proteice și cele poliamidice prin formare de sare cu grupele bazice (aminice) din constitutia acestora.

O categorie aparte o constituie *coloranții acizi complexabili (cu mordant)* care au în plus capacitatea de a complexa cu ioni ai metalelor tranzitionale.

2) *Coloranți cu mordant* – sunt produse insolubile în apă, care posedă în molecula anumite grupe capabile să complexeze cu metale tranzitionale și care nu se pot fixa pe un material textil (celulozic sau proteic) decât după ce în prealabil a fost depus pe acesta un „mordant” (oxid sau hidroxid metalic), printr-un anumit procedeu.

3) *Coloranți bazici* - vopsesc sub forma cationica fibrele proteice (lână, matasea naturală) și cele poliacrilo-nitrilice prin formare de sare cu unele grupe acide din constitutia acestora (carboxilice, sulfonice).

4) *Coloranți care vopsesc prin substantivitate* – vopsesc sub forma nedisociată fibrele celulozice. Deși au structuri care în procesul de vopsire pot genera anioni, aceștia asigură doar solubilitatea colorantului în apă, nefiind activi în procesul de fixare.

Din această categorie fac parte:

- a) *Coloranții direcți (substantivi)* - sunt produse anionice, având în moleculă grupe sulfonice (asemănător coloranților acizi) care sub forma de săruri de sodiu le asigură solubilitatea în apă, din care au *substantivitate* ca atare („directă”) pentru celuloza, fără a mai fi nevoie de o mordantare prealabilă a acesteia;
- b) *Coloranții de cadă* - sunt produse insolubile în apă, având în moleculă grupe cetone care pot fi transformate prin reducere în grupe hidroxilice care le asigură solubilitatea (ca săruri de sodiu). În această formă redusă (*leucoderivați*) manifestă substantivitate pentru celuloza. Ulterior, prin oxidare, se reface structura inițială a colorantului insolubil, care rămâne fixat în materialul textil vopsit;
- c) *Coloranții de sulf* - sunt produse insolubile în apă, comportându-se din punct de vedere tinctorial analog coloranților de cadă, solubilizarea realizându-se în acest caz prin ruperea prin reducere a unor punți de sulf din structura lor și formarea în acest fel a unor grupe tiofenolice (ca săruri de sodiu). După vopsirea cu leucoderivați astfel obținuți (formele rezultate prin reducere) a materialului celulozic se reface prin oxidare colorantul inițial insolubil, care rămâne fixat în fibră.

5) *Coloranți de dezvoltare* - se utilizează mai ales la vopsirea fibrelor celulozice. Procesul constă în sintetizarea unui colorant insolubil direct pe fibra textilă, printr-o reacție de cuplare azoică, oxidare sau policondensare.

6) *Coloranți de dispersie* - se utilizează la vopsirea fibrelor artificiale (acetat și triacetat de celuloză) și celor sintetice (poliesterice, polipropilenice și mai puțin poliamidice și poliacrilonitrilice), din suspensii apoase fin dispersate.

7) *Coloranți reactivi* - sunt produse care posedă în moleculă grupe capabile să reacționeze cu celuloza, fibrele proteice și cele poliamidice.

8) *Pigmenți* sunt produse insolubile în apă și solvenți organici; se aplică prin diferite metode la vopsirea fibrelor celulozice, la colorarea în masă a materialelor plastice (incluzând pigmentul în amestecul de polimerizare sau în polimer înainte de prelucrarea mecanică a acestuia) etc.

O serie de pigmenți se folosesc la fabricarea lacurilor, în vederea colorării superficiale a celor mai diverse suporturi.

Trebuie menționat faptul că din punct de vedere structural, fiecare clasă tinctorială de coloranți include o gamă largă de compuși. Astfel, coloranții acizi pot fi cu structură azoică, antrachinonică, triarilmetanică, azinică, oxazinică, tiazinică, indigoidă, ftalocianinică etc.

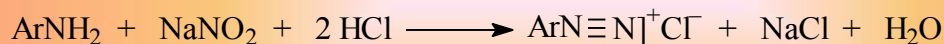
PRINCIPALELE CLASE DE COLORANȚI ORGANICI

COLORANȚI AZOICI

Coloranții azoici formează cea mai însemnată și numeroasă clasă de coloranți. Din punct de vedere tinctorial, clasa coloranților azoici cuprinde: coloranți acizi, bazici, cu mordant, substantivi, de dezvoltare și pigmenți.

Coloranții azoici conțin cel puțin o grupă azo —N=N— , care se poate obține prin diverse metode, cea mai des utilizată practic fiind cuplarea unui diazo-derivat cu un amino- sau hidroxi-derivat aromatic. După numărul grupelor azo existente în molecula colorantului, există coloranți monoazoici, disazoici sau poliazoici [2,221].

Diazotarea este procesul de obținere a diazo-derivaților aromatici ca urmare a reacției aminelor primare aromatice cu azotit de sodiu, în mediu puternic acid (clorhidric, sulfuric):



Cu puține excepții, toate aminele se diazotează la temperaturi de circa 0°C , din cauza instabilității la cald a diazo-derivaților formați.

În laborator diazotările se realizează în pahare din sticlă, de preferință cu pereți groși, prevăzute cu agitatoare, termometre și pâlnii de picurare. Deoarece diazotările au loc la cca. 0°C , masa din pahar se răcește la exterior cu ajutorul unei băi de gheață. În unele cazuri este permisă adăugarea de gheață și în masa supusă diazotării.

Majoritatea reacțiilor de diazotare sunt cele de diazotare directă, care constă în picurarea unei soluții NaNO₂ 20-30% peste soluția acidă a aminei aromatice, viteza de adăugare fiind funcție de natura aminei aromatice.

Procesul de diazotare se controlează prin existența în masa de reacție a acidului azotos liber: în cazul în care reacția de diazotare s-a terminat, o picătură din masa de reacție trebuie să coloreze în albastru hârtia iodamidonată:



Pe tot parcursul reacției de diazotare mediul de reacție trebuie să fie acid față de hârtia Roșu Congo.- colorată în albastru deschis

Soluția de diazoniu obținută în urma diazotării trebuie trecută cât mai repede la cuplare, deoarece, în timp, diazo-derivații se descompun.

Cuplarea este reacția ce are loc între un diazoamino derivat și o componentă de cuplare, care poate fi: un fenol, un naftol, o combinație cetonică enolizabilă (1) sau o amină (2).



în care: $\text{X}^- = \text{Cl}^-, \text{HSO}_4^-,$ sau alți anioni.

Cuplarea se realizează în aceeași aparatură ca și diazotarea și are loc și ea la temperaturi scăzute.

Fenolii, naftolii și combinațiile cetonice enolizabile se cuplează în mediu alcalin, grupa azo legându-se în poziție para sau orto față de grupa hidroxil. Diazo-derivatul, parțial neutralizat, se picură, cu o viteză corespunzătoare, peste soluția alcalină a componentei de cuplare.

Aminele se cuplează în mediu neutru sau slab acid (acid acetic) grupa azo legându-se în poziția para sau orto față de grupa aminică.

Întrucât fiecare reacție de cuplare are loc cu viteză maximă, doar în anumite condiții de temperatură, viteză de introducere a reactanților, concentrație etc., aceste condiții de reacție trebuie respectate cu strictețe.

Controlul cuplării se efectuează în timpul procesului prin urmărirea pH-ului mediului ce trebuie menținut în limitele prescrise, cât și prin determinarea excesului uneia dintre componente. Aceasta se determină prin picurarea unei probe din masa de reacție pe o hârtie de filtru și apoi determinarea în aureolă a excesului componentei de cuplare sau a diazoderivatului [2, 222].

Pentru determinarea excesului unuia dintre reactanți se folosesc soluții alcaline de acid H sau acid R (pentru determinarea excesului de diazo-derivat) și soluții diazotate de 4-nitroanilină sau anilină (pentru determinarea excesului de componentă de cuplare).

Dacă la intersecția aureolei formate cu probă din soluția de diazo-derivat apare o colorație, înseamnă că în mediul de reacție cuplanta este în exces. După caz, în masa de reacție se adaugă o componentă sau alta, astfel încât final să nu existe în exces nici una dintre componente, operație numită în tehnică *ajustare*.

Coloranții azoici se separă prin filtrarea colorantului precipitat. Dacă colorantul are grupe solubilizante, pentru precipitare se salifiază cu clorură de sodiu (sub formă solidă sau soluție), apoi se filtrează.

Controlul precipitării complete se efectuează cu ajutorul unei picături din masa de colorant pe hârtia de filtru. Aureola formată în jurul precipitatului trebuie să fie, în cazul unei precipitări corespunzătoare, aproape incoloră.

După filtrare, colorantul se usucă la o anumită temperatură (în general 60-80°C) și final se mojarază.

I. COLORANȚI AZOICI ACIZI

Coloranții azoici acizi sunt folosiți în special la vopsirea fibrelor animale – lână și mătase naturală, la fabricarea lacurilor, la vopsirea pielii, lemnului, hârtiei și săpunurilor, la prepararea cernelurilor [4, 200].

Denumirea de acizi se datorește prezenței în molecula coloranților a unor grupe acide: grupa sulfonică ($-SO_3H$) și grupa carboxil ($-COOH$). Vopsirea lânii și mătasei cu acești coloranți se face cu adăugare de acid.

Coloranții azoici acizi au o gamă variată de culori: de la galben deschis, portocaliu și roșu până la albastru, verde, cafeniu și negru.

Majoritatea coloranților azoici acizi sunt rezistenți la lumină, spălat etc.

COLORANȚII ANTRACHINONICI ȘI POLICICLOCETONICI

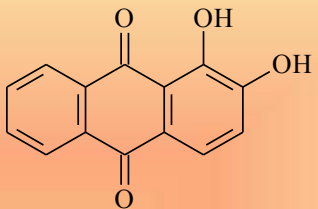
Coloranții din această clasă conțin unul sau mai multe radicale antrachinonice. Tot din această clasă fac parte și coloranții cu nuclee aromatice condensate, care conțin și una sau mai multe grupe cetonice – așa numiții coloranți policiclocetonici [2, 274].

Din punct de vedere tinctorial *coloranții antrachinonici* pot fi cu mordant, de dispersie, de cadă, cationici, reactivi, pigmenți etc., iar cei *policiclocetonici* sunt în special de cadă. Vopsirile pe diferite suporturi se remarcă prin rezistențe foarte bune, nuanțele în care pot vopsi acoperind întreaga gamă de culori [8,374].

Din punct de vedere scategorii:

- *coloranți cu structură antrachinonică* – cu mordant, acizi, de dispersie, de cadă;
- *coloranți cu structură heteropoliciclocetonică* – antrachinoncarbazolici, indantronic, antrachinonacridonici, antrachinonazolici, flavantronic, heteroantronic, benzantron-heterocilicici, etc.
- *coloranți cu structură policiclocetonică* – pirantronic, antantronic, detructural coloranții din această clasă se împart în trei benzpirenchinonici și dibenzantronic [8,374].

Coloranții antrachinonici dau vopsiri rezistente, fiind, din punct de vedere tinctorial coloranți cu mordant (mai puțin utilizați), acizi, de dispersie și de cadă.



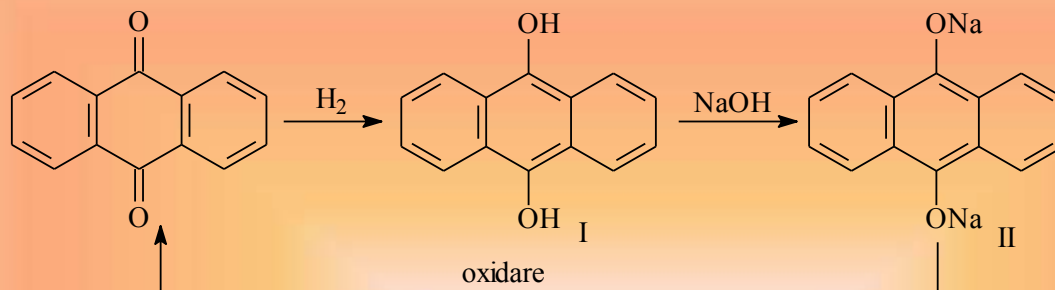
Coloranții antrachinonici cu mordant [8,375] sunt caracterizați, din punct de vedere structural prin prezența a minim 2 grupe hidroxil refate în pozițiile 1 și 2 ale cromoforului antrachinonic. Din punct de vedere tinctorial, acești coloranți vopsesc prin sistemul cu mordant (vezi cap.... vopsiri). Reprezentantul de bază al acestei clase este *alizarina* (1,2-dihidroxiantrachinona), unul dintre cei mai vechi coloranți, fiind cunoscută și utilizată încă din antichitate. Se găsește în rădăcina de roibă sau garanță (plante din special Rubia) sub forma unei glicozide cu o dizaharidă (așa numitul acid ruberitric) din care se pune în libertate prin hidroliză sub acțiunea unui acid sau a unui ferment aflat în plantă. Sintetic alizarina se obține prin topirea 1,2,-dibromantrachinonei cu KOH, urmată de fuziunea alcalină oxidantă a antrachinon-2-sulfonatului de sodiu. Alizarina formează un mordant cu aluminiul de culoare roșu aprins (roșu turcesc sau roșu de Adrianopole), cu mordant de crom dă o colorație violet închis, cu mordant de staniu – roșu-violet, cu mordant de fier – violet-negru, iar cu mordant de cupru – culoare brună [8,375].

Coloranții antrachinonici acizi și de dispersie se obțin plecând de la derivați antrachinonici ce conțin în moleculă minimum două grupe auxochrome (OH, NH₂, NHAlc, NHAr). Cei acizi mai au în moleculă și cel puțin o grupare sulfonică fie în nucleul antrachinonic, fie în nucleul benzenic legat prin gruparea arilaminică de nucleul antrachinonic. Unii coloranți antrachinonici conțin în moleculă atomi de halogen [2, 274].

Ca metodă de obținere generală, se pleacă de la derivați ai antrachinonei ce conțin grupe halogen sau hidroxil, care sunt substituite inițial cu grupe arilamino. Reacția de substituție a halogen antrachinonei are loc la încălzire, în exces de amină aromatică, în prezență de cupru, săruri de cupru, acetat de sodiu, etc. Substituția grupei OH din hidroxi-antrachinone (chinizarina) are loc în exces de amină aromatică, utilizând acidul boric drept catalizator. Leucoderivatul obținut se oxidează apoi cu aer [3,298]. La reacțiile de substituție participă o serie largă de amine aromatice, cum ar fi: p-toluidina, anilina, ciclohexilamina, etc. În fază de laborator arilaminarea are loc în baloane de sticlă prevăzute cu agitator, termometru și refrigerent de reflux. Final excesul de amină se elimină prin antrenare cu abur sau filtrare și spălarea precipitatului de colorant cu alcool metilic.

Coloranții antrachinonici acizi și de dispersie se utilizează la vopsirea fibrelor proteice (lâna, mătasea naturală) și a celor sintetice (poliamidice, poliacrilonitrilice etc.) în culori vii, albastre, violete și verzi, majoritatea având rezistențe foarte bune la lumină și la tratamente umede [8,377].

Coloranți antrachinonici de cadă sunt coloranți insolubili în apă, dar care sub acțiunea soluțiilor alcaline de hidrosulfid de sodiu se reduc, trecând într-o formă solubilă de leucoderivat (structura I) [3, 276]. Spre deosebire de coloranții de plecare, leucoderivații au afinitate pentru fibra celulozică, se absorb pe fibră, iar prin oxidare refac colorantul insolubil.



Coloranții de cadă sunt cei mai rezistenți dintre tipurile de coloranți antrachinonici, au nuanțe vii și sunt folosiți atât pentru vopsirea fibrelor textile, cât și pentru fabricarea de lacuri și vopsele, în poligrafie, la colorarea maselor plastice etc.

Din punct de vedere structural, coloranții antrachinonici de cadă pot fi derivați acilaminoantrachinonici sau derivați antrimidici.

Coloranții cu structură heteropoliciclocetonică au structură condensată mixtă, dintre care una este un heterociclu, de ex. antrachinona cu carbazol, acridină, oxazol sau tiazol; antrona cu pirazol sau pirimidină, benzantrona cu acridina sau antrachinona. Majoritatea compușilor din această clasă sunt coloranți de cadă [8,389].

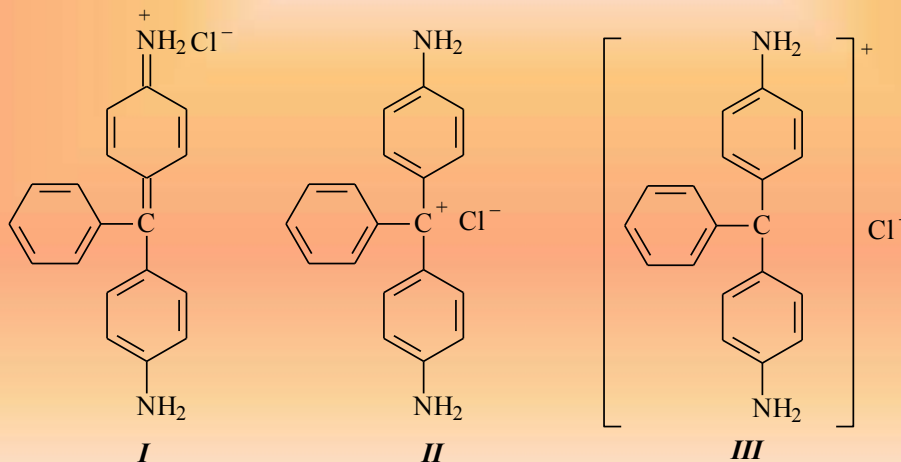
Coloranții antrachinoncarbazolici au nuanțe galben, oranj, brun, kaki, oliv, cenușiu și se aplică pe materialele celulozice sub formă de leucoderivați din cadă, după varianta de vopsire la temperatură moderată. Vopsirile au rezistență remarcabilă la lumină,, tratamente umede și hipoclorit. Unii coloranți galben sau oranj sunt agenți fotosensibilizanți pentru bumbac.

COLORANȚII ARIL-METANICI

Coloranții aril-metanici sunt, structural, derivați ai difenil- și trifenil-metanului. Derivații trifenilmetanici prezintă o importanță mai mare din punct de vedere aplicativ, dacă conțin în moleculă cel puțin două grupe amino sau hidroxil în două dintre nucleeele benzenice, în poziția 4 față de atomul de carbon central.

Coloranții arilmetanici se obțin prin condensarea aminelor aromatice primare, secundare sau terțiare cu formaldehidă sau oxiclorură de carbon (fosgen), sau prin condensarea unei aldehide aromatice cu două molecule de amină aromatică terțiară, sau prin condensarea unei cetone aromatice (ex. cetona Michler) cu o amină aromatică terțiară [3,248].

Structura colorantului se poate prezenta sub trei forme tautomere: forma chinoidă (I) cu sarcina pozitivă pe atomul de N; forma benzoidă (II), ca sare carbeniu cu sarcina pe atomul de carbon central; forma complex (III) în care nu este precizată poziția sarcinii pozitive [2,274].



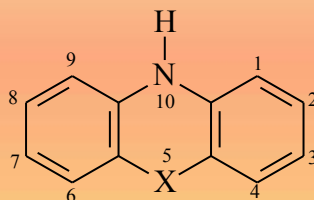
Coloranții trifenilmetanici pot fi bazici, acizi sau acizi cromatabili, funcție de natura substituenților în moleculă. Pot vopsi lână, mătasea naturală, pielea, fibrele sintetice, hârtia și bumbacul (doar după o mordantare prealabilă cu tanin și emetic). Rezistența vopsirilor cu derivați arilmetanici este mediocră la lumină și tratamente umede, deși strălucirea și puritatea nuanțelor este remarcabilă [8, 423].

Coloranții trifenilmetanici bazici se utilizează mai mult la prepararea cernelurilor și tușurilor poligrafice, precum și la obținerea unor lacuri de calitate superioară prin precipitare ca săruri de heteropoliacizi (fosformolibdenic, fosforwolframic etc.).

Unii coloranți hidroxitritifenilmetanici (acizi) prezintă interes ca indicatori în alcalimetrie.

COLORANȚII AZINICI

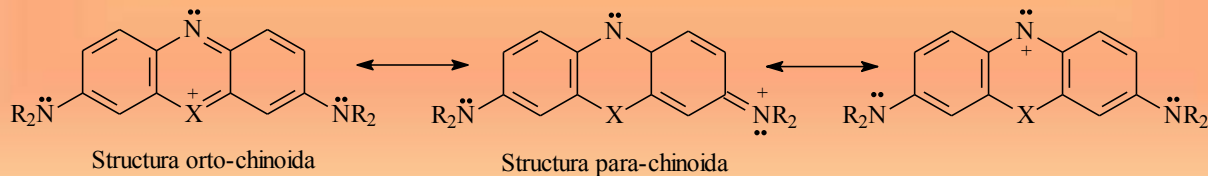
Coloranții ce aparțin acestei clase au formula generală [2,283]:



unde: X = NH – coloranți fenazinici;
 X = O – coloranți oxazinici;
 X = S – coloranți tiazinici.

Coloranții se formează prin introducerea de grupări auxochrome (amino, alchilamino, dialchilamino, arilamino sau hidroxil) în pozițiile 3 și 7 din nucleul de bază, prezentat mai sus.

Coloranții azinci sunt prezentați ca hibridii de rezonanță ai unor cationi, având una din următoarele structuri [8, 447]:



Coloranții fenazinci se obțin, în general, plecând de la o diamină aromatică, care prin condensare cu fenoli, chinone, amine sau nitrozoamine formează indaminele, care prin ciclizare conduc la coloranții urmăriți [3,260].

Coloranții oxazinci se obțin prin condensarea unor p-nitrozo-dialchilamine aromatice cu derivați fenolici, N-dialchil-m-amino fenolici sau cu alchil-aril-amine ce au liberă poziția para față de gruparea dialchilamino. În urma reacției se obțin indamine sau indoaniline, care prin ciclizare, cu eliminare de apă, formează leucoderivatul colorantului, acesta, prin oxidare, trecând în colorant [3,260].

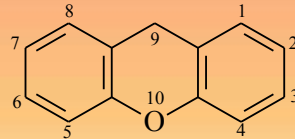
Coloranții tiazinci sunt sintetizați prin oxidarea concomitentă a dialchil-aril-aminelor cu acid dialchil-p-fenil-diamin-tiosulfuric. Acesta din urmă se obține, la rândul lui prin acțiunea tiosulfatului de sodiu asupra p-amino-dialchil-anilinei [3,260].

Derivații din această clasă sunt coloranți bazici, care vopsesc lâna, mătasea naturală și bumbacul (mordantat cu tanin și emetic) în nuanțe roșii, violete, albastre sau verzi strălucitoare, dar cu rezistențe moderate la lumină și clor.

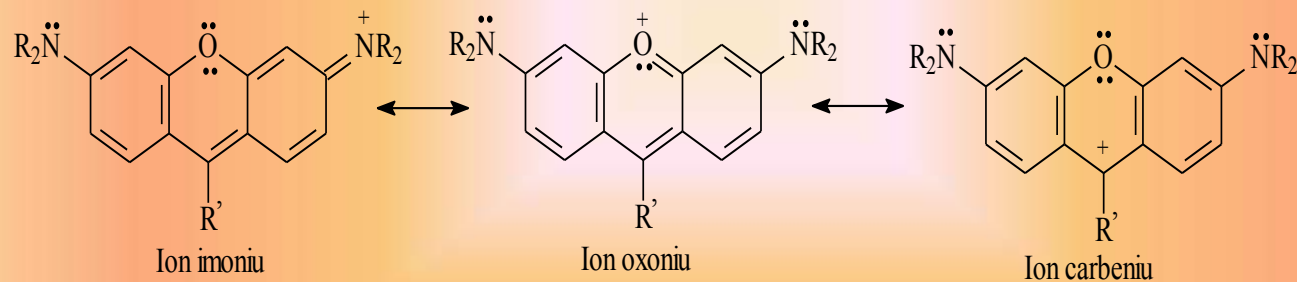
Coloranții azinci sunt folosiți și pentru colorarea grăsimilor, uleiurilor, lacurilor etc. Prin introducerea de minim 2 grupe sulfonice în moleculă coloranții azinci trec în clasa coloranților acizi, care vopsesc lâna, mătasea naturală și nylonul cu rezistențe bune la lumină și tratamente umede [8,447].

COLORANȚII XANTENICI

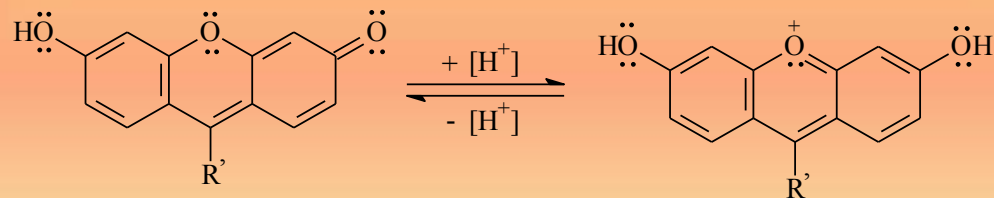
Coloranții din această clasă derivă de la xantină (dibenzo-g-piran), având în pozițiile 3 și 6 din moleculă grupe alchilamino, arilamino sau hidroxil cu rol de grupe auxocrome (conferă culoare) și de îmbunătățire a proprietăților tinctoriale.



În cazul aminoderivaților apar hibrizi de rezonanță ce conțin ionii oxoniu, imoniu și carbeniu (schema 1), iar în cazul hidroxiderivaților echilibrul cu transfer de proton apare între structurile para-chinoidice și ioni oxoniu (schema 2).



Schema 1. Structurile tautomere pentru derivații amino-xantenici



Structură para-chinoidă

Ion oxoniu

Schema 2. Structurile tautomere pentru derivații hidroxi-xantenici

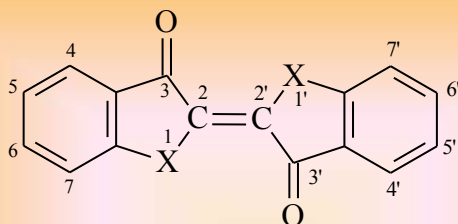
În cazul în care $R'=H$ coloranții sunt derivați de difenilmetan, iar când $R'=C_6H_5$ coloranții sunt de tip trifenilmetanici.

Coloranții xantenici au nuanțe strălucitoare roșii, roz și galben-verzui, dar care au dezavantajul unor rezistențe tinctoriale scăzute în special la acțiunea luminii. Sunt rar folosiți pentru vopsirea fibrelor textile. Sunt utilizați în special ca indicatori, la obținerea de cerneluri, lacuri, cosmetice, vopsirea hârtiei etc.

COLORANȚII INDIGOIZI

Coloranții indigoizi sunt coloranți de cadă, insolubili în apă, folosiți încă din antichitate pentru vopsirea fibrelor textile din in și bumbac, având o rezistență tinctorială bună.

Formula generală pentru compușii acestei clase este prezentată mai jos, cele 2 unități structurale putând fi identice (coloranți indigoizi simetrici) sau diferite (coloranți indigoizi asimetrici).



în care: X = NH, S.

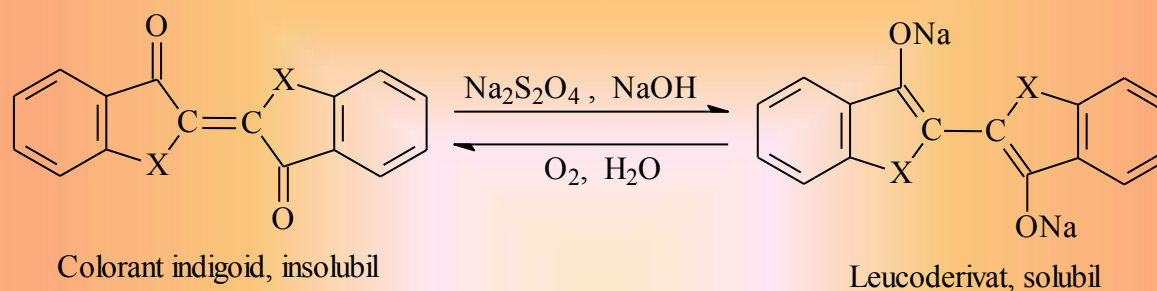
Coloranții din această clasă se obțin plecând de la derivați ai acidului fenil-glicol-2-carboxilic (respectiv fenil-tioglicol-2-carboxilic), care prin condensare, urmată de oxidare, formează indigoul, respectiv tioindigoul, sau derivații corespunzători.

Coloranții indigoizi sau tioindigoizi se pot obține și plecând de la indigo sau tioindigo prin sulfonare, bromurare sau clorurare. [3, 327].

În laborator se utilizează majoritar aparatură din sticlă, dar se pot utiliza și recipiente metalice pentru încălzire la temperaturi înalte.

Întrucât coloranții indigoizi sint insolubili în apă, pentru a putea fi aplicați sub formă de coloranți de cadă sunt reduși în prealabil cu hidrosulfid de sodiu, în mediu alcalin.

Leucoderivații formați, care sunt soluții incolore, au afinitate pentru fibrele celulozice. După vopsire colorantul insolubil se reformează în interiorul fibrei prin oxidare în prezența O_2 din aer [8,463].



Deoarece reducerea la leucoderivați se poate realiza în mediu slab bazic (NH_3), unii coloranți indigoizi se utilizează sub formă de coloranți de cadă și la vopsirea sau imprimarea fibrelor proteice (lână, mătase naturală) în prezență de clei pentru protejarea acestora [8,463].

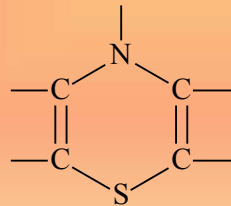
COLORANȚII DE SULF

Coloranții de sulf se obțin în urma reacției sulfurului sau polisulfurilor cu amine, alcooli sau alți derivați aromatici.

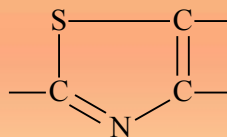
Coloranții de sulf sunt produse insolubile în apă sau alți solvenți organici, dar care, prin tratare cu soluții apoase alcaline de sulfură de sodiu, se reduc formând leucoderivații solubili, care au substantivitate pentru fibrele celulozice. Ulterior, prin oxidare pe fibră, se reface colorantul insolubil.

Întrucât coloranții de sulf sunt amestecuri amorfe ce nu se pot purifica, structura lor exactă nu este încă elucidată, deoarece obținerea lor implică o gamă variată de reacții, cum ar fi: reacții de substituție, ciclizare, reducere și oxidare [1]. Amestecurile conțin izomeri de poziție, precum și derivați cu conținut diferit de sulf și grade de condensare diferite [1].

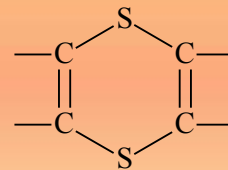
Se cunoaște, însă, faptul că în structura moleculei coloranților de sulf intră unele heterocicluri care conțin atomi de sulf, cum ar fi, de exemplu ciclul tiazinic (1), tiazolic (2), tiantrenic (3) etc.



1

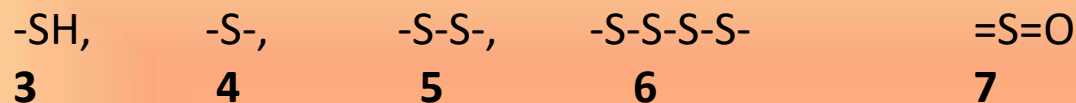


2

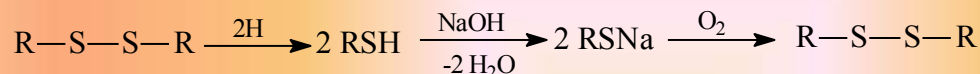


3

Sulfurul se găsește în catenele laterale ale moleculei colorantului sub forma grupelor mercapto (3), sulfidică (4), disulfidică (5), polisulfidică (6), sulfoxidică (7) etc:



Aceste grupe conferă colorantului proprietatea de a se reduce și de a se dizolva în soluții alcaline de sulfură de sodiu, cu formare de leucoderivați, capabili să se oxideze ulterior și să regenereze colorantul:



Se cunosc trei metode generale de obținere a coloranților de sulf: topirea cu sulf a aminelor sau diaminelor aromatice, coacerea cu polisulfură de sodiu a aminelor, diaminelor, nitroaminelor aromatice sau a fenolilor, fierbere cu polisulfură de sodiu în soluție apoasă sau în dizolvant a aminelor, nitro-aminelor și a altor intermediari aromatici (nitroderivați, fenoli).

Topirea cu sulf se aplică în cazul obținerii unor coloranți galbeni, portocalii sau bruni. Procesul are loc în circa 20 h la temperaturi de 200-300°C.

După terminarea reacției, masa se solubilizează prin fierbere în soluție de sulfură de sodiu sau de hidroxid de sodiu, sulfurul în exces dizolvându-se sub formă de polisulfură sau sulfură de sodiu. Colorantul, aflat în soluție sub formă de leucoderivat, se poate precipita fie prin oxidare cu aer, fie prin acidulare parțială sau prin salifiere.

Coacerea cu polisulfură se aplică pentru obținerea de coloranți brunici, oliv și verde închis. În soluția de polisulfură (preparată din sulfură de sodiu și sulf) se introduce intermediarul aromatic, se încălzește treptat pentru evaporarea apei, iar apoi masa solidă se încălzește la 180-250C.

Final, masa de reacție se dizolvă în apă sub formă de leucoderivat, iar colorantul se separă cu ajutorul uneia din cele trei metode menționate la topirea cu sulf, sau poate fi folosit, ca atare, în soluție.

Fierberea cu polisulfură în soluție apoasă sau în dizolvant (alcool etilic, butilic, amilic etc.) duce la formarea unor coloranți negri, albaștri, verzi sau brun-roșcați. Colorantul se precipită prin barbotare de aer în masa de reacție.

Topirea cu sulf și coacerea cu polisulfură se efectuează în laborator în capsule de porțelan cu pereții groși sau în capsule din oțel.

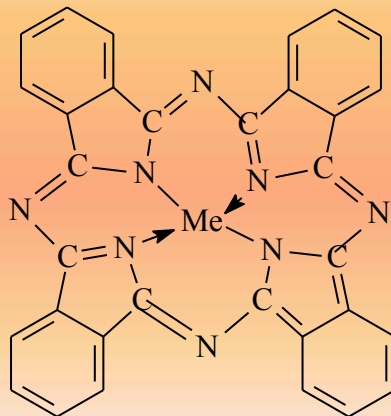
Fierberea cu polisulfură se efectuează în baloane de sticlă sau în vase din oțel prevăzute cu agitator și refrigerent.

În timpul procesului se formează intermediari mercaptani, care, prin acțiunea dehidrogenantă a sulfului, sunt transformați în mono-, di- sau polisulfuri cu degajare de H_2S , care trebuie captat integral, fiind foarte toxic.

COLORANȚII FTALOCIANINICI

Compușii din această clasă sunt pigmenți, fiind sintetizați pentru prima oară în 1928 de chimiștii de la compania Scottish Dyes Ltd., care au remarcat obținerea unui colorant albastru insolubil la barbotarea amoniacului gazos prin anhidridă ftalică topită, într-un vas de reacție metalic, în timpul unui proces de formare a ftalimidei. Coloantul astfel obținut a fost un produs cristalin, foarte stabil, care nu a pierdut metalul nici prin tratare cu acid sulfuric concentrat. Ulterior s-a demonstrat că aplicat sub formă de colorant de cadă vopsește bumbacul în nuanțe albastre foarte rezistente.

Analizele structurale au demonstrat că structura ftalocianinelor constă în patru nuclee de izoindol unite prin intermediul a patru atomi de azot, obținându-se un sistem conjugat continuu, plan și netensionat compus din 8 atomi de C și 8 atomi de N. Metalul tranzițional (Cu, Ni, Co, Fe etc.) este plasat în interiorul sistemului, fiind legat covalent și covalent-coordinativ în patru cicluri. [8, 471].



Ftalocianinele metalelor tranziționale sunt substanțe albastre și verzi, cristalizate, strălucitoare, insolubile în solvenți organici, rezistente la temperaturi ridicate (sublimează, fără descompunere la 550-600°C, în vid) și stabile la tratamente hidrolitice.

Există și ftalocianine ale metalelor alcaline și alcalino-pământoase (Na, K, Mg, Ca, Ba), care conțin metalul sub formă ionizată și se comportă ca niște săruri. Compușii sunt insolubili în solvenți organici, stabili și nevolatili, dar la tratare cu acizi sau apă se transformă în ftalocianina liberă de metal.

Pentru sinteza ftalocianinelor se pleacă de la anhidridă ftalică sau ftalonitril. Agentul de complexare este metalul ca atare sau o combinație acestuia (clorură, carbonat, sulfură, oxid). Procedeele de obținere sunt pe cale uscată sau în solvent, continue sau discontinue, funcție de natura produsului sintetizat.

Coloranții ftalocianinici sunt utilizați la prepararea lacurilor și vopselelor, cernelurilor tipografice, în pictură, la colorarea maselor plastice și a cauciucului, la vopsirea și imprimarea textilelor în nuanțe de albastru și verde.

Partea II. Vopsirea fibrelor textile

Principalii *parametri ai procesului* de fixare a acestora pe materialele textile sunt:

- temperatura,*
- presiunea ,*
- durata procesului*
- compoziția flotei de vopsire.*

Pentru caracterizarea flotei (soluției sau suspensiei) de vopsire trebuie cunoscute următoarele date:

- a) *Raportul de flotă (modul) – se exprima in litru solvent / kg de fibra;*
- b) *concentrația colorantului - se exprima procentual fata de masa fibrei (g/100 g)*
- c) *concentrația altor adaosuri -se exprima de asemenea procentual fata de masa fibrei (g/ 100 g) sau in g/L de flota.*

Frecvent, vopsirile se efectueaza din solutii sau suspensii apoase.

Vopsirea cu coloranți acizi

Coloranții acizi posedă în moleculă grupe sulfonice (mai rar grupe carboxilice etc.),

- Sub forma de saruri de sodiu le conferă acestora solubilitatea în apă .

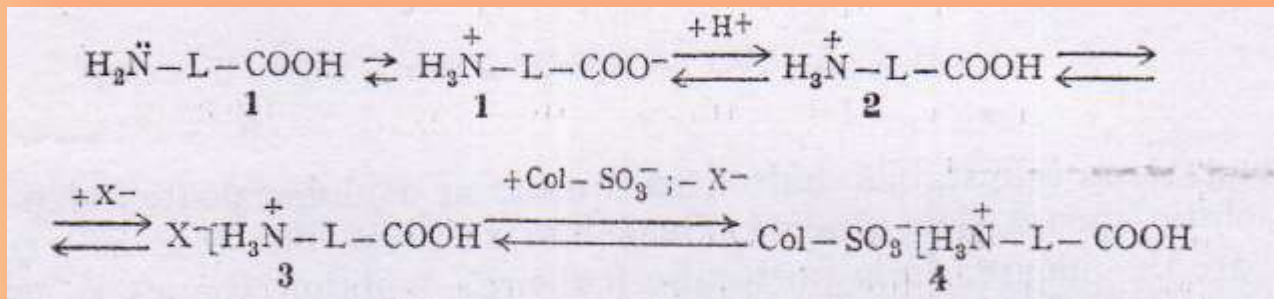
-Au proprietatea de a vopsi

- ❖lâna,
- ❖matasea naturală,
- ❖pielea
- ❖fibrelor poliamidice

dintr-o baie acidă (H_2SO_4 , CH_3COOH , HCOOH etc.).

- Nu au afinitate pentru fibrele celulozice (bumbac, in, cânepa).

În cazul lânii procesul de fixare implică următoarele etape succesive:



- protonarea lânii **1** (L = rest de lână) cu formarea unui compus cationic **2** în fibra ;
- migrarea anionilor X^- de la acidul în prezența căruia se face vopsirea, cu formarea compusului ionic **3**;
- schimbul ionic între anionul X^- și anionul colorat $\text{Col}-\text{SO}_3^-$, cu formarea compusului ionic **4** (sare) , care explică astfel fixarea colorantului.

Afinitatea (trecerea colorantului din flota în fibra și fixarea pe aceasta) în cazul coloranților acizi este invers proporțională cu pH-ul.

Prezența unor săruri anorganice (NaCl , Na_2SO_4) în flota de vopsire are rolul de a întârzia procesul de fixare (retardanți)

-Sărurile retrogradează disocierea colorantului, în scopul realizării unor vopsiri uniforme (cu o bună „egalizare”).

Frecvent, retardarea procesului de fixare se realizează prin introducerea unor agenți tensioactivi cationici în flota

- sarea greu solubilă a colorantului anionic cu agentul tensioactiv, datorită dimensiunilor sale mari, migrează mai greu în fibră.

Parametrii tehnologici obișnuiți ai procesului de vopsire cu coloranți acizi sînt: raportul de flotă = 1: 10 ... 1: 50, concentrația colorantului = 1,5—4%, pH-ul = 3—6 (asigurat prin adaosul de H_2SO_4 , CH_3COOH , HCOOH etc. în concentrație de 1—3%), concentrația adaosului de săruri = 10—20%, temperatura = 60—100°C, durata procesului = 45—90 minute.

Vopsirea cu coloranți acizi cromatabili (cu mordat').

Acești coloranți posedă în moleculă în afara grupelor acide și unele unități structurale capabile să formeze complecți cu ionii metalelor tranzitionale (Cr, Fe, Al, Cu etc.), prin aceasta realizându-se vopsiri mai rezistente la lumina și tratamente umede.

- Vopsesc: lâna,
 matasea naturală
 fibre poliamidice

Coloranții acizi complexabili sunt :

coloranți azoici(majoritatea),
coloranți alizarinici acizi etc.

Vopsirea se poate face în patru variante tehnologice:

1) fixarea prealabilă a mordantului pe fibra textilă urmată de vopsirea propriu-zisă.

- Cele două operații se execută din bazine (soluții) diferite.

2) vopsirea materialului textil urmată de mordantare.

-avantajul folosirii unei singure bazine,

-vopsirea în mediu slab acid până la epuizarea acesteia

-După se face în tratarea cu „mordant” în aceeași baie ;

3) *vopsire cu mordantare concomitenta, din aceeași baie* . Procedul –metacrom (monocrom)

-se aplica la vopsirea linii din bai slab acide ($pH - 6$)

-Se folosesc numai cu unii coloranti monoazoici acizi mordantabili,

-Se folosesc mordanti speciali: $(NH_4)_2CrO_4$, $(NH_4)_2Cr_2O_7$, Na_2CrO_4 + $(NH_4)_2SO_4$ etc

-*Important* formarea complexului de crom insolubil intre colorant și mordantul metacromatic sa aiba loc cu viteza mica fata de vopsire și in nici un caz in baia de vopsire, ci pe fibra;

4) *vopsirea cu coloranți metal-complecși pre-formați (coloranți premetalați).*

-Unii coloranti acizi mordantabili se pot complexa in substanta – complecșii rezultati, fiind solubili in apa, se utilizeaza apoi la vopsire ca niște coloranti acizi.

-Functie de structura complexului format (raportul molar metal: colorant) și a materialului textil, vopsirea se face, dupa caz, din:

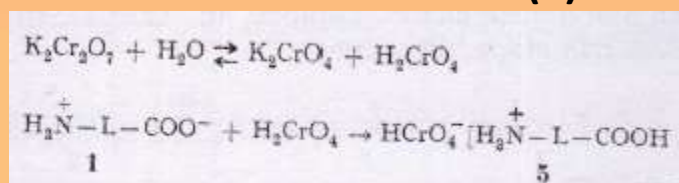
baie puternic acida ($pH = 1,9 / 2$, complecși 1: 1, lâna)

baie slab acida pina la neutra ($pH 5-7$, complecși 1: 2, lâna și poliamide).

Vopsirea cu coloranți acizi mordantabili prin prima metodă

În cazul primei variante, mordantarea lînii se face în mod curent cu $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ sau $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (1—3%) în mediu apos, slab acid — o mică cantitate de H_2SO_4 (0,5—1%) sau de acid formic (2%), lactic (1,5%), oxalic, tartric etc. — la 50...100°C, timp relativ lung (1—1,5 ore).

La tratarea lînii (1) cu soluție de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ la rece, acidul cromatic rezultat prin hidroliză se leagă de grupele aminice ale lînii sub formă de sare (5) :



Sarea rezultată nu este stabilă, hidrolizează ușor, acidul se poate îndepărta de pe fibre printr-o spălare cu soluție apoasă slab alcalină.

Dacă se fierbe lina (cca 30 min) cu soluție de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, are loc o schimbare de culoare, de la portocaliu (culoarea acidului cromatic) la galben-verzui,

-Se formează o combinație între lână și acidul cromatic, stabilă, care nu poate fi descompusă decât prin tratare prelungită cu soluție de acid oxalic.

-Se formează un complex între keratina și Cr^{3+} , provenit prin reducerea Cr^{6+} .

-oxidarea unei părți din lână, în cazul în care mordantarea - în prezența H_2SO_4

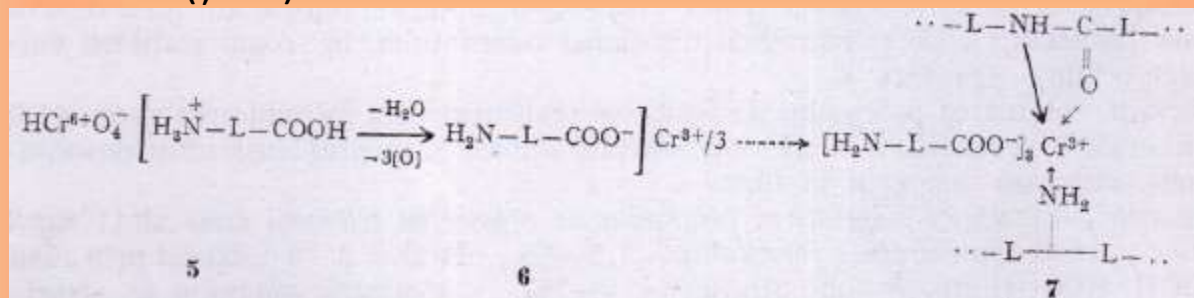
- are loc oxidarea unor puncte cistinice din lână,

-Hidroliză parțială prin fierbere a altor punți cistinice cu formare de mercaptoderivați care participă la reducere.

- Când se lucrează în prezența de acid formic, lactic, oxalic, tartric etc., reducerea Cr^{6+} la Cr^{3+} se face pe seama acestora, numiți din acest motiv și „mordanți auxiliari”, lina fiind astfel menajată.

Vopsirea linii astfel mordantate se face de obicei intr-o alta baie, in mediu slab

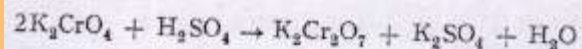
În complexul keratina-crom **7** există legături electrovalente, stabilite prin intermediul grupelor carboxilice și legături covalent-coordinative, formate pe baza electronilor neparticipanți de la grupe NH_2 , NH , CO din lână, fiind astfel satisfăcută cifra de coordinație (șase) a cromului:



- Acidul adăugat la mordantare are rolul de a menține pH-ul scăzut, care favorizează fixarea unei cantități mari de crom.

In caz contrar, alcalinitatea creata prin hidroliza dicromatului ar determina cresterea pH-ului, limitandu-se astfel fixarea acidului cromic

- Acidul transforma cromatul (mai putin reactiv) In dicromat (mai reactiv):



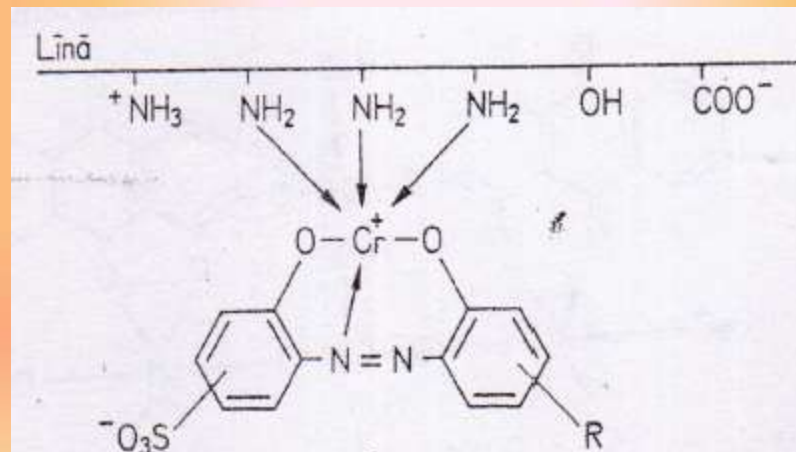
Excesul de acid sulfuric poate degrada lâna.

Vopsirea lânii astfel mordantate se face de obicei într-o altă baie, în mediu slab acid (0,5-1,2% CH_3COOH), la o concentrație a colorantului de 2,5-3,5%, temperatura de 80-100°C și timp de circa 75 de minute.

La fixarea colorantului (formarea complexului colorant-crom-fibra) pot participa

- legaturi ionice colorant-lâna (dupa mecanismul vopsirii acide a lânii),
- legaturi covalent-coordinative keratina-crom,
- legaturi ionice keratina-crom (la gruparea carboxilica),
- legaturi ionice colorant-crom,
- legaturi covalent-coordinative colorant-crom

În modelul de mai jos se prezinta o posibilitate de fixare pe lâna mordantata prin cromarea-unui colorant *orto*, *orto'*-dihidroxiazoic acid, cu formare de complex 1: 1



Vopsirea cu coloranți cu mordant

Procedeul prezintă importanță în special pentru vopsirea bumbacului.

Pentru depunerea mordantului pe fibra, aceasta se trata cu soluție de sare a unui metal tranzitional și apoi cu o bază (hidroxid alcalin, lapte de var) pentru precipitarea hidroxidului metalic;

-se mai foloseau saruri ușor hidrolizabile (acetati, formiati, lactati etc.), care la încălzire depun pe fibra hidroxidul respectiv.

-*Cele* mai utilizate erau sarurile de Al, Cr, Fe și într-o măsură mai redusă sarurile de Ni, Co, Cu, Zn, Sn.

-După mordantare fibra se introducea într-o baie încălzită conținând colorantul în suspensie fin dispersată sau în soluție, având loc adsorbția acestuia urmată de vopsire prin formare de complex cu mordantul.

Coloranții cu mordant sunt : antrachinonici, azoici, nitrozo etc.

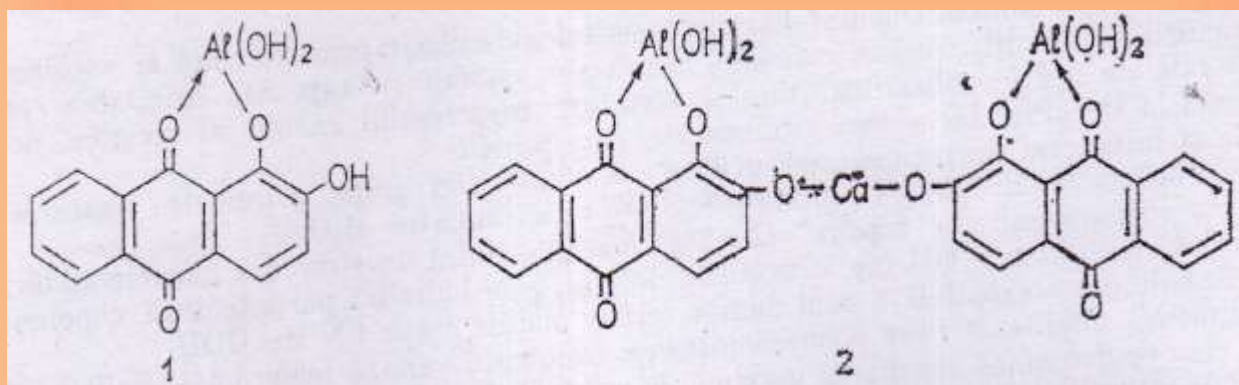
Importanță practică a prezentat în trecut vopsirea bumbacului cu *alizarină*, în special pe mordant de hidroxid de aluminiu, colorația rezultată fiind cunoscută sub denumirea de „roșu turcesc”.

Procesul tehnologic era destul de complicat și cuprindea șase operații distincte:

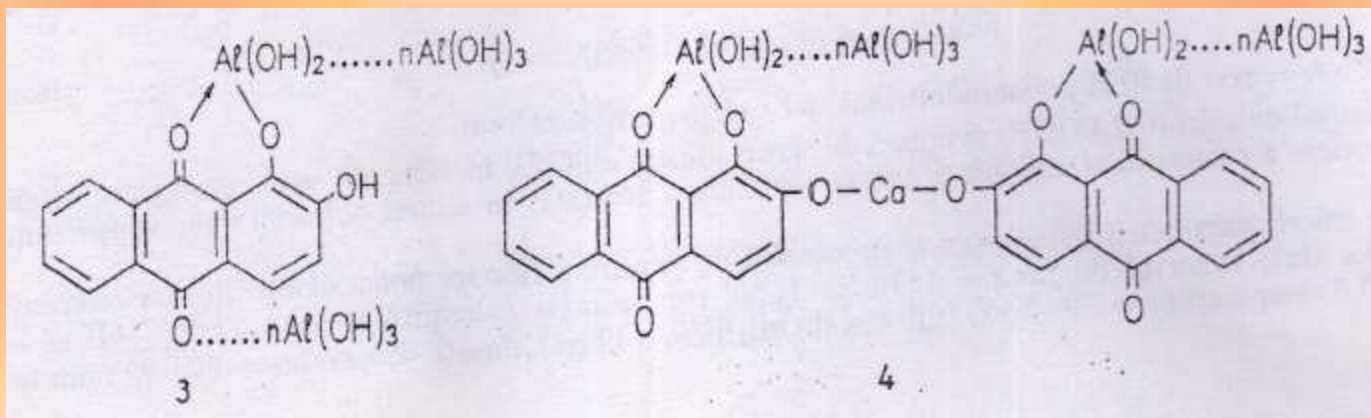
- 1) pregătirea bumbacului prin fierberea pânzei; .
- 2) îmbibarea bumbacului cu ulei de „roșu turcesc” (sau cu ulei rînced de măsline, ulei de ricin sulfonat) și uscare;
- 3) impregnarea bumbacului cu soluție de acetat de aluminiu conținând în suspensie CaCO_3 ;
- 4) Vopsirea propriu-zisă cu alizarina, din suspensie apoasă;
- 5) aburirea materialului vopsit (la 100°C) pentru *avivarea colorației*, rezultând culori roșii vii, excepțional de frumoase ;
- 6) Săpunirea materialului textil colorat.

La procesul de fixare participa doua mecanisme care se desfașoara in paralel

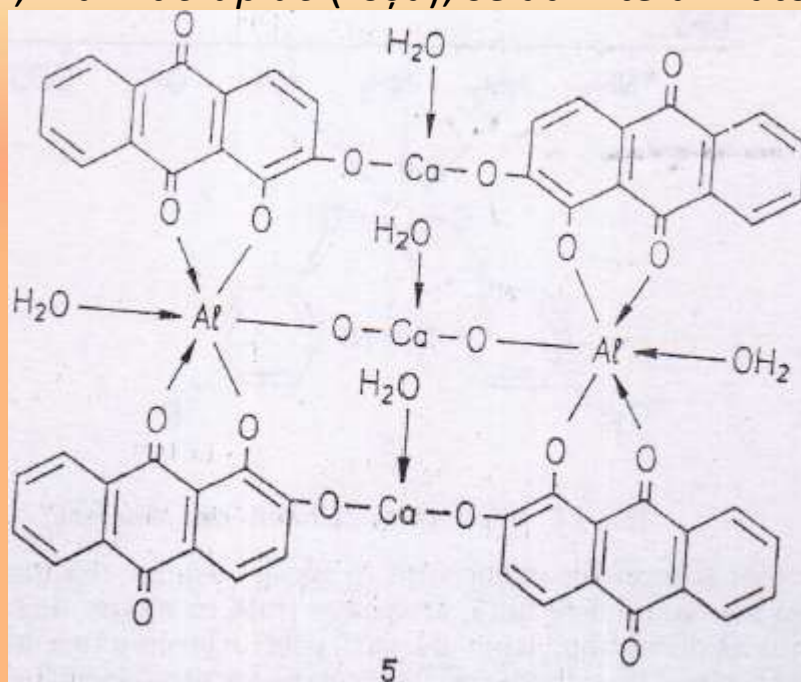
a) *Formarea lacului colorat* prin reacții stoechiometrice între alizarina și mordant, de exemplu alizarinatul de aluminiu **(1)** și alizarinatul mixt de calciu și aluminiu **(2)** :



b) *Formarea alizarinatului de aluminiu bazic*, prin adsorbție pe suprafața mordantului în exces, adică „alizarinizarea” suprafeței hidroxidului de aluminiu cu formarea compuşilor **3** și **4**:



Pentru colorantul final, numit *craplac* (roșu), se admite următoarea formula probabila (5):



Combinatia cu numai doua molecule de apa (legate la aluminiu) este neagra.

Vopsirile obtinute cu craplac sunt exceptional de frumoase și rezistente la fierbere cu alcalii, spalare, lumina, clor etc.

Cu toate acestea, datorita modului complicat de lucru, cu timpi lungi pentru fiecare operatie, vopsirea bumbacului cu alizarina a fost abandonata, mai ales dupa aparitia colorantilor de dezvoltare azoici și a colorantilor de cada, aplicati in prezent pe scara larga la vopsirea fibrelor celulozice.

Vopsirea cu coloranți bazici

Coloranții bazici sunt saruri solubile in apa, in care:

- cationul este colorat,
- anionul un rest de acid anorganic (clorhidric, sulfuric) sau organic (acetic, oxalic etc.) .
- In general sunt saruri de amoniu (cele mai multe cuaternare), imoniu, oxoniu sau sulfoni
- Fac parte din diferite clase: azoici, di și triarilmetanici, xantenici, acridinici, azinici, polimetinici etc.
- Vopsesc lâna și matasea naturala direct din baie slab acida, prin formare de sare intre cationul colorantului și grupele carboxilice existente in proteine.
- Nu au afinitate pentru fibrele celulozice; pentru a putea fi vopsite cu coloranti bazici, acestea trebuie in prealabil mordantate prin tratare cu tanin și emetic (tartrat de Na sau K) și antimonil
- Culorile realizate cu coloranții bazici sint foarte frumoase, dar cu rezistențe relativ slabe, in special la lumina.*

O categorie importantă de coloranți bazici o constituie cei utilizați la vopsirea fibrelor poliacrilonitrilice, numiți *coloranți cationici* sau *bazici speciali*.

Afinitatea coloranților cationici față de fibrele poliacrilonitrilice se datorează caracterului anionic, determinat de prezența în structură a unor grupe acide, care provin:

a) de la inițiatorul de polimerizare utilizat (cca. 1%) – sunt grupe marginale, fixate la capatul macromoleculor SO_3H , OSO_3H (inițiator persulfat $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$), OH (inițiator H_2O_2);

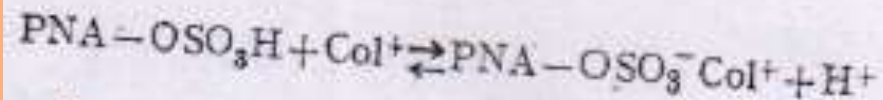
b) de la comonomerii „de vopsire” (2-3%) folosiți – intra în structură macromoleculor:

- SO_3H (de la acidul vinilsulfonic),

- OH (de la acetatul de vinil prin hidroliză parțială după copolimerizare);

c) prin hidroliză accidentală a unui număr relativ mic de grupe CN la COOH .

„Aciditatea“ diferitelor fibre poliacrilonitrilice cunoscute variaza între $3,2-4,3 \cdot 10^{-5}$ echiv. g/g de fibra, ceea ce determina cantitatea maxima de colorant care se poate fixa pâna la atingerea concentratiei de saturatie. Fixarea unui colorant cationic se face sub forma de sare, printr-un mecanism de schimb ionic; de exemplu:



unde PNA - rest de fibra poliacrilonitrilica, iar Col^+ - cation colorat

Adaosul de acizi (CH_3COOH) și uneori de saruri minerale (NaCl) in flota de vopsire regleaza viteza de disociere a colorantului cationic și viteza de fixare a acestuia, in scopul obtinerii unor vopsiri uniforme.

Parametrii tehnologici ai procesului de vopsire a fibrelor poliacrilonitrilice cu coloranti cationici sunt:

- raportul de flota 1: 10 ... 1: 50,
- Concentratia colorantului 1-2,5%,
- pH-ul = 2-5,5
- Temperatura 70-95°C (sub cea de vitrifiere a fibrei),
- durata procesului 60-90 minute.

Vopsirea cu coloranți direcți (substantivi)

Din punct de vedere chimic, *coloranții direcți* fac parte din clasa:

- coloranților azoici (având minimum două grupe azo în moleculă), (majoritatea)
- stilbenici,
- tiazolici,
- ftalocianinici etc

-Sunt produse solubile în apă (au grupe sulfonice în moleculă),

-utilizate în principal la *vopsirea bumbacului*,

-pot vopsi într-o anumită măsură și *lâna, mătasea naturală, poliamidele, pielea*.

Aplicarea unui colorant substantiv pe materialul textil celulozic se face direct dintr-o soluție apoasă neutră sau slab alcalină (Na_2CO_3 , NaHCO_3) a acestuia, din care este absorbit sub formă de particule coloidale.

Deoarece fixarea colorantului se face în formă neionizată, cu participarea mai multă a unor forțe de natură fizică (forțe van der Waals, legături de hidrogen cu grupele hidroxilice libere din celuloză etc.), este necesară prezenta unor săruri (NaCl , Na_2SO_4) în soluția de vopsire care menține sub formă de echilibru un număr mare de molecule nedisociate de colorant, favorizând epuizarea mai completă a băii.

Procesul de vopsire este influențat și de alți factori: concentrația colorantului în soluție, temperatura etc.

Pentru un colorant direct se impun următoarele caracteristici structurale:

- o forma liniară alungită, plană, a moleculei, pentru o mai bună apropiere de macromoleculele celulozei;
- existența în moleculă a unor grupe capabile să formeze legături de hidrogen cu grupele hidroxilice din celuloză;
- Existența unui sistem electronic conjugat în moleculă, care favorizează stabilirea unor forțe van der Waals cu macromoleculele (plane) de celuloză.

Parametrii tehnologici obișnuiți ai procesului de vopsire cu coloranți direcți sînt: raportul de flotă = 1:5 ... 1:50, concentrația colorantului = 1,5—4%, pH-ul = 7—7,5, concentrația sașului de săruri = 5—30%, temperatura = 40—100°C, durata procesului = 60—70 minute.

Vopsirile cu coloranți direcți prezintă rezistențe slabe la tratamente umede, avînd loc o tendință de detașare a acestora de pe fibră pînă la stabilirea unui echilibru (de concentrație) cu soluția.

Pentru mărirea rezistenței la spălat, se efectuează una din următoarele operații:

- diazotare pe fibră*, cînd colorantul aplicat posedă o grupă NH_2 diazotabilă, urmata de cuplare cu 2-naftol, 1-fenil-3-metil-5-pirazolona, meta-toluilendiamina etc.;
- cuplare pe fibră* cu sarea de diazoniu a 4-nitroanilinei, atunci cînd colorantul aplicat are o poziție liberă de cuplare;
- tratare cu săruri metalice* (de Cu, Cr) pentru complexare pe fibră, atunci cînd colorantul aplicat posedă în structura lui grupe capabile să formeze complecși;
- Tratare cu formaldehidă*;
- tratare cu fixatori speciali* baze organice cu moleculă mare, care formează săruri insolubile cu anionul colorantului aplicat.

Vopsirea cu coloranți de cada

Din punct de vedere chimic aceștia pot fi:

- antrachinonici,
- policiclocetonici,
- indigoizi,
- tioindigoizi.

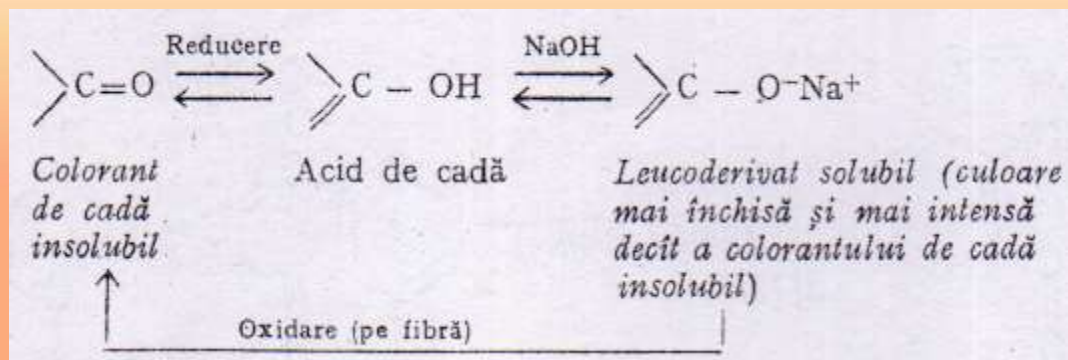
Sunt compuși neionici, insolubili în apă, cu caracter neutru și care conțin în moleculă cel puțin o pereche de grupe cetonice ($C=O$), plasate în același ciclu sau în cicluri diferite, legate printr-un lanț cu număr par de atomi de carbon și duble legături conjugate.

Prin tratare cu agenți de reducere energici, (hidrosulfid de sodiu $Na_2S_2O_4$, rongalită $HO-CH_2-SO_2Na \cdot 2H_2O$) în mediu apos alcalin ($NaOH$, Na_2CO_3), grupele cetonice se transformă în grupe enolice ($CH-OH$) și acestea în săruri de sodiu solubile în apă, numite *leucoderivați*, mai intens colorate și mai închise la culoare decât compușii din care au provenit.

Leucoderivații prezintă substantivitate pentru materialul textil;

Prin oxidare (expunere la aer sau tratare cu agenți oxidanți $NaClO$ etc.) se reface apoi pe fibra colorantul insolubil inițial, fixat rezistent pe aceasta.

Schematic, procesul poate fi reprezentat astfel:



Din cauza alcalinitatii mari a solutiei leucoderivatului, vopsirile cu astfel de coloranti se aplica curent pe materiale celulozice.

-fibrele proteice pot fi degradate de soluțiile fierbinti de NaOH.

In cazul în care reducerea colorantului se poate realiza într-un mediu mai slab alcalin (carbonat alcalin sau amoniacal), iar vopsirea se poate efectua la o temperatura moderata, este posibila vopsirea din cada a lânii, mătăsii naturale, mai rar a blanurilor; In aceste cazuri se lucreaza in prezenta de gelatina sau clei, care functioneaza drept coloizi de protectie.

Factorii care influenteaza procesul de reducere sunt: temperatura, cantitatea de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$, cantitatea de NaOH, concentratia colorantului in amestec, puritatea acestuia, timpul; prin cre terea acestora se intensifica pericolul de suprareducere a colorantului, care se transforma in forme structurale cu substantivitate redusa pe fibra și greu reoxidabile. Pentru operatia de reducere se lucreaza în conditii bine determinate, in prezenta unor adaosuri de substante inhibitoare (glucoza etc.) care diminueaza pericolul de suprareducere.

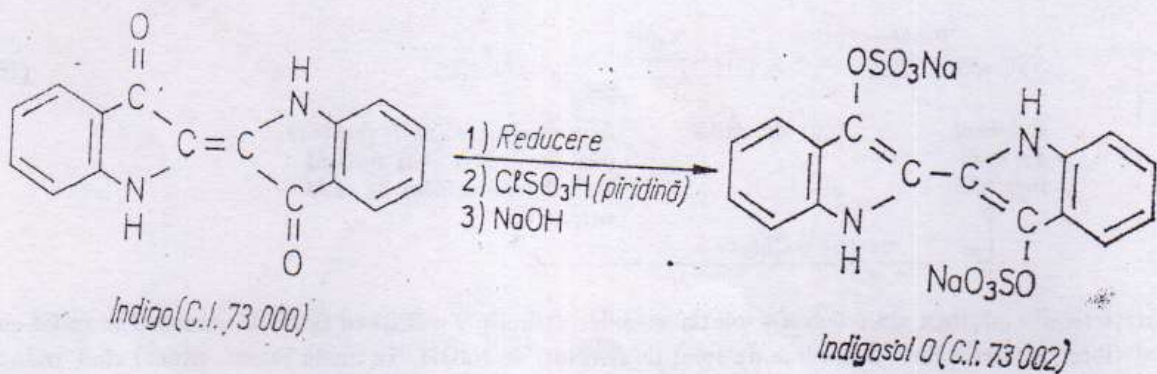
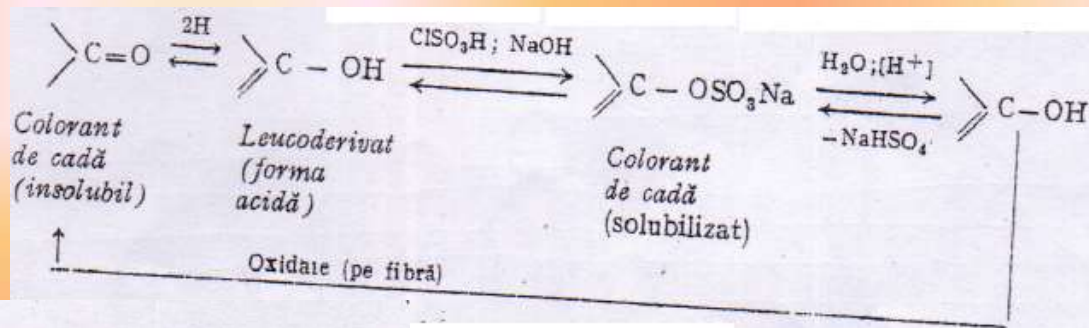
Funcție de proprietatile caracteristice ale coloranților utilizați (sensibilitate, afinitate etc.), care impun condițiile de pregătire a cădei acestora, variantele clasice de vopsire a fibrelor celulozice sunt caracterizate prin stabilirea unor temperaturi optime, a unor concentrații alcaline corespunzătoare a unor adaosuri de sare anorganică. Se cunosc trei metode de vopsire, ale căror caracteristici sunt prezentate în tabel, flota de vopsire având de obicei raportul de 1: 5 ... 1: 20.

<i>Metode de vopsire a celulozei cu coloranți de cadă</i>						
<i>Metoda de vopsire</i>	<i>Sensibilitate colorant</i>	<i>Afinitate colorant</i>	<i>Temperatura de vopsire [°C]</i>	<i>Soluție NaOH 32,5% [ml/1 flotă]</i>	<i>Na₂S₂O₄ [g/l]</i>	<i>Na₂SO₄ [g/l]</i>
<u>La rece</u>	Mărită	Scăzută	20–25	6–13	1,5–4	7,5–25
<u>La temperatură moderată</u>	Moderată	Medie	40–45	8–15	2–6,5	5–15
<u>La cald</u>	Mică	Mare	50–60	15–26	2,5–8	—

După vopsire, materialul textil se clătește cu apă rece, se presează pentru îndepărtarea lichidului, se expune la aer pentru oxidare, se acidulează cu o soluție H₂SO₄ 0,2% pentru neutralizarea urmelor alcaline, se spală cu apă, se săpunește fierbinte (soluție săpun 2–4 g/l) pentru îndepărtarea particulelor de colorant legate superficial, se spală din nou cu apă și se fierbe pentru *avivarea* colorației.

Varianta de vopsire cu *coloranți de cada solubili* (de tip Indigosol, Kubosol, Antrasol, Soledon etc., denumiri folosite după firma producătoare), care sunt **săruri de sodiu ale esterilor semisulfurici ai leucoderivatilor coloranților de cada**, solubile în apă, din care prezintă substantivitate pentru fibrele celulozice și proteice. Procedul general de obținere a acestora constă în tratarea leucoderivatului anhidru al colorantului (obținut printr-o anumită metodă) cu acid clorsulfonic în mediu de piridină, urmată de tratarea cu hidroxid de sodiu pentru transformarea esterilor semisulfurici formați în săruri de sodiu.

Vopsirea se efectuează din soluție apoasă, la 30-50°C, cu adaos de sare pentru o mai bună epuizare a băii, după care materialul se tratează cu o soluție diluată de H_2SO_4 și $NaNO_2$ (pentru celuloză) sau $K_2Cr_2O_7$ (pentru lână); aciditatea produce hidroliza esterului, iar oxidantul (acidul azotic, acidul cronic) transformă leucoderivatul în colorant insolubil care rămâne fixat rezistent în fibră.



Vopsirea cu coloranți de sulf

Structura chimică a coloranților de sulf nu este pe deplin elucidată, cunoscându-se doar natura cromoforilor lor și a anumitor fracțiuni din moleculă;

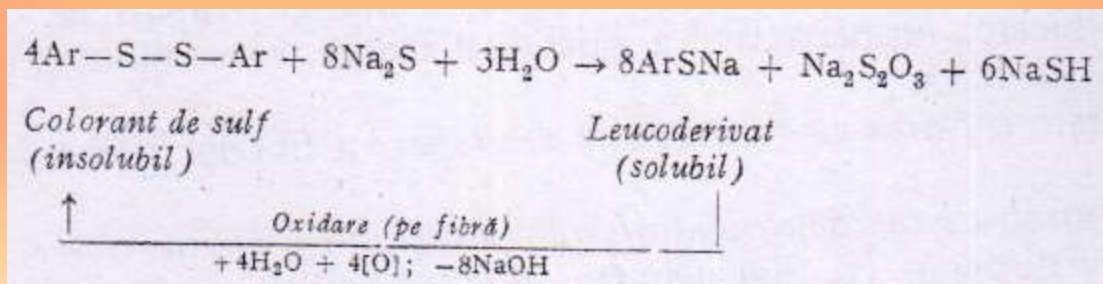
- Conțin catene (punti) de sulf între diferitele părți ale moleculei.

Coloranții de sulf sunt produse insolubile în apă și solvenți organici, care prin tratare cu soluții apoase diluate de sulfura de sodiu (sau alți agenți reducători în mediu alcalin) se reduc prin ruperea punctelor de sulf și trec în derivați solubili în apă (tiofenolați de sodiu, numiți *leucoderivați*),

-Au substantivitate pentru fibrele celulozice ;

-ulterior, prin expunerea la aer a materialului vopsit sau prin tratare cu agenți oxidanți se reface pe fibra colorantul insolubil inițial, care rămâne fixat rezistent pe aceasta.

Schematic, procesul descris se poate reprezenta în felul următor:



Din cauza alcalinitatii baii de vopsire colorantii de sulf se utilizeaza la vopsirea materialelor celulozice,

-fibrele proteice sunt atacate de solutia de Na_2S .

-Pentru vopsire, colorantul se trateaza cu solutie apoasa fierbinte de Na_2S , apoi solutia rezultata se introduce in baia de vopsire.

-În general se folosește un ușor exces de sulfură pentru a compensa pierderile prin oxidare în aer. Dacă excesul e prea mare colorantul e reținut în baia de vopsire și nu migrează în fibră.

Parametrii obișnuiți ai procesului de vopsire sînt: raportul de flotă = 1: 4 ... 1: 30, concentrația colorantului 2—10%, concentrația Na_2S = 2 g/l, adaos de sare (NaCl , Na_2SO_4 , pentru o mai bună epuizare a băii) = 5—20%, temperatura de vopsire = 50—100°C, durata procesului = 45—75 minute; se cunosc variante în care flota de vopsire conține 1—2% Na_2CO_3 , pentru mărirea solubilității leucoderivatului, în scopul unei egalizări mai bune. După vopsire, materialul se expune la aer pentru oxidare, apoi se spală. Prin modul de aplicare, coloranții de sulf sînt asemănători coloranților de cadă.

Vopsirea cu coloranți de dezvoltare azoici (Coloranți de gheață)

- acești coloranți sunt produse insolubile,
- se obțin direct pe fibră sub forma de pigmenți fixați rezistent în spațiile intermicelare ale acesteia,
- prin tratarea succesivă sau concomitentă a materialului textil cu o componentă de cuplare (un *naftol*) și o componentă diazotată (sarea de diazoniu a unei amine aromatice, numită *bază rezistentă*).
- dezvoltarea colorației prin cuplare are loc la rece, în prezența gheții, aceste produse sunt denumite și *coloranți de gheață*.
- vopsirile realizate acoperă o gamă variată de culori, au rezistențe foarte bune la spălat,
- se aplică în principal pe materialele celulozice și doar într-o mică măsură pe lână, mătase naturală, fibre poliamidice și fibre poliesterice.

Procesul de vopsire pe bumbac, în și viscoză cu coloranți de dezvoltare cuprinde trei etape.

- Solubilizarea naftolului* datorită insolubilității în apă acesta se amestecă cu ulei de ricin sulfonat sau cu un alt agent tensioactiv anionic, apoi se tratează cu soluție de NaOH 60% , transformându-se în naftolat de sodiu, relativ solubil.

Operația se efectuează la cald sau la rece, cu adaos de alcool etilic. În unele cazuri se adaugă formaldehida care împiedică hidroliza naftolatului de sodiu.

b) Fixarea naftolatului de sodiu pe fibrele celulozice - se face în condițiile unei vopsiri substantive, din soluție de concentrație 5-20%, la 25-60°C, în prezența unei cantități relativ mari de NaCl sau Na_2SO_4 (20 - 50 g/l) datorită substantivității scăzute a naftolatului.

Deoarece fibra textilă nu extrage decât o parte din naftolat, de obicei se lucrează după procedee continue, flota de impregnare fiind alimentată continuu cu naftolat, corespunzător celui consumat.

Materialul impregnat se stoarce pentru îndepărtarea în cea mai mare parte a soluției aderente, care la cuplare ar forma pigment nelegat de fibră.

c) Dezvoltarea colorației - materialul impregnat se introduce într-o baie cu soluția rece a unei sări de diazoniu, conținând CH_3COOH sau $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ pentru neutralizarea alcalinității (NaOH) aduse de pânda naftolată; cuplarea pe fibră are loc rapid.

Materialul astfel vopsit se spală cu apă și apoi se fierbe cu soluție de săpun (sau detergent) pentru îndepărtarea pigmentului nefixat în fibră și avivarea colorației; final, se spală din nou cu apă și se usuca.

Soluția din baia de cuplare se completează cu sare de diazoniu corespunzător celei consumate și se refolosește la o nouă dezvoltare.

Vopsirea cu coloranti de dezvoltare se practica într-o masura insemnata prin tehnica imprimării. Pentru aceasta se impregneaza pânza textila (bumbacul) cu naftolat de sodiu și se usuca. Se imprima apoi modelul cu paste aglutinante din amidon, alginati, guma arabica etc. (pentru a împiedica „migrarea” culorii dupa dezvoltare) care conțin și solutia sarii de diazoniu, rezultind astfel figuri colorate diferit, in functie de „bazele” utilizate. In locurile neimprimite (nevopsite) ramâne naftolatul care se indepartează prin spalarea tesaturii cu soluție de sapun.

Se impune ca la imprimare naftolatul sa aiba o substantivitate redusa fata de cea pe care trebuie sa o posede la metoda de vopsire descrisă anterior.

Exista și procedee de *imprimare directa*, care constau in amestecarea naftolatului de sodiu cu o sare de diazoniu stabilizata și inactivata, urmata de inglobarea acestora într-o pasta aglutinantă cu care se imprima tesatura textila. Aceasta este supusa apoi procesului de „vaporizare” (trecere printr-o atmosfera fierbinte umeda, continind vapori de HCOOH sau CH_3COOH) care determina producerea formei active a sarii de diazoniu, care cupleaza rapid cu naftolatul prezent formind colorantul pe fibra.

In ceea ce priveste *vopsirea cu coloranți de dezvoltare* a fibrelor poliamidice și poliesterice, principalele *etape* sunt:

- a) *fixarea prin dizolvare concomitenta in fibra a naftolului) și aminei libere*, in conditii analoage vopsirii cu coloranti de dispersie;
- b) *diazotarea pe fibra a aminei*, prin tratare cu o solutie de HCl și NaNO_2 ;
- c) *cuplarea*, determinata prin introducerea fibrei intr-o solutie slab bazica .

Vopsirea cu coloranti de oxidare

Coloranții de oxidare deriva de la unele amine aromatice, care aplicate pe fibrele celulozice (mai rar blana, piele, par etc.) și sub acțiunea unor agenți de oxidare formează direct pe acestea produse de condensare colorate, cu structura azinică, avind *proprietăți remarcabile* în ce privește *puterea de colorare* și *de fixare pe fibra*, precum *rezistențe tinctoriale superioare*.

Dintre aminele utilizate cea mai importantă este anilina, pe baza căreia se obține cel mai important, vechi și ieftin colorant din această categorie *Negrul de anilină*;

-alte amine sunt: *orto*, *meta* sau para-toluidina, para-fenilendiamina, 1-metoxi-2,4-fenilendiamina, 4-aminofenolul etc.

Agenți de oxidare: NaClO_3 , KClO_3 , $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, CuCl_2 etc.

Catalizatori: CuSO_4 , $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, NH_4VO_3

Developarea colorantilor de oxidare pe materialul textil se poate face prin procedee de *vopsire* sau de *imprimare*.

În cazul vopsirii bumbacului cu *Negrul de anilina*

- se impregneaza tesatura cu o solutie apoasa continând in anumite proportii anilina, clorhidrat de anilina, clorat de sodiu și ferocianura de potasiu,
- se usuca in conditii moderate,
- se dezvoltaza prin trecere inceata printr-o camera calda (40°C) și umeda.
- Final, materialul de culoare verde se trece printr-o solutie diluata continind $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ si H_2SO_4 pentru definitivarea oxidarii si dezvoltarea culorii negre, apoi se spala și se sapunește.

Imprimarea se face introducind intr-o pasta aglutinanta componentele mai sus mentionate, care se aplica pe materialul celulozic, se usuca și se dezvoltaza prin „vaporizare” la 100°C.

Vopsirea cu coloranți de dispersie

Din punct de vedere chimic acești coloranți fac parte din diferite clase (azoici, antrachinonici, azometinici etc.), fiind creați inițial pentru *vopsirea* primelor *fibre hidrofobe* tip matasea acetat de celuloză, utilizați apoi și pentru *fibrele sintetice moderne* poliesterice, poliamidice, poliacrilonitrilice.

Coloranții de dispersie sunt produse aproape insolubile în apă, care *vopsesc fibrele artificiale sau sintetice din suspensii apoase fin dispersate*, mărimea particulelor variind între 2-4 μ , în prezența unor *agenți de dispersie* (substanțe tensioactive anionice, cu afinitate pentru materialul textil și care mențin totodată starea fin dispersată: Dispersil, Tamol, Nekal; alcooli grași sulfatați etc.) și a unor *acceleratori de vopsire*; numiți și „carrier” (salicilat de metil, rezorcina, para-fenilfenol, alcool benzilic; triclorbenzen etc.); care au rolul de a gonfla fibra, ușurând astfel difuzia colorantului din baie printre macromoleculele fibrei.

-*Coloranții de dispersie* trebuie să prezinte o mică solubilitate în apă (asigurată de prezența în moleculă a unor grupe hidrofile: NH_2 , OH , $\text{NH-CH}_2\text{-CH}_2\text{-OH}$, OR , $\text{SO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ etc.) necesarii vopsirii. Optimul variază între 0,1-10 mg/l, la 80°C.

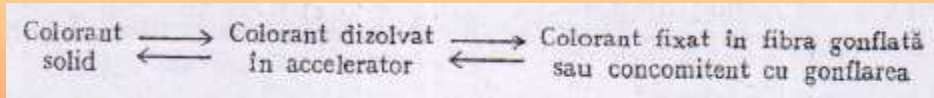
Procesul de vopsire este influențat de gradul de dispersare al colorantului. Operația se efectuează de obicei prin macinarea precipitatului umed de colorant sintetizat, în amestec cu agentul de dispersie, în mori coloidale (cu bile). Produsele ultradisperse au o mărime medie de 1 μ .

Procesul tehnologic de aplicare constă în tratarea materialului textil cu dispersia apoasă de colorant, la temperaturi cuprinse între 60 - 95°C, în funcție de natura fibrei, timp de 45-60 minute. În cazul fibrelor poliesterice, din cauza structurii cristaline compacte a acestora se lucrează în vase închise, la 120 - 130° și suprapresiune corespunzătoare (2,5 at), timp de 30-60 minute, când legăturile rigide ale fibrei sunt slabite, fiind astfel ușurată patrunderea colorantului în fibră. În procedeul modern „Termosol” se lucrează la temperaturi care variază între 190-215°C (sub punctul de topire al coloranților utilizați), timp de câteva secunde.

Explicarea mecanismului procesului de vopsire al fibrelor hidrofobe cu coloranți de dispersie este destul de dificilă, deoarece în dispersiile apoase folosite există un echilibru între colorantul nedizolvat și soluția de concentrație nedeterminată. Din numărul mare de ipoteze emise în această privință, trei sunt mai importante:

- 1) Se consideră că vopsirea constă în dizolvarea colorantului solid, din suspensia apoasă fin dispersată, în fibră textilă hidrofoabă, gonflată de accelerator. Argumentul principal în favoarea acestei ipoteze constă în determinarea dependentei liniare între cantitatea de colorant din soluție și vopsire, fiind respectată astfel legea lui Henry.
- 2) După o altă ipoteză, se consideră că vopsirea propriu-zisă are loc cu mici cantități de colorant trecute în soluție, iar din rezerva mare de colorant aflată în suspensie trec treptat noi cantități din acesta în soluție, cu restabilirea echilibrului până la epuizarea băii. Baza experimentală a acestei ipoteze constă în dependența directă a afinității colorantului de solubilitatea acestuia. Produsele total insolubile în apă nu pot vopsi sub forma de coloranți de dispersie, iar cele care au o solubilitate prea mare determină o scădere a epuizării băii de vopsire.

3) Se mai considera ca vopsirea ar avea loc prin solubilizarea intermediara a colorantului in acceleratorul de vopsire, conform echilibrelor:



Pentru aceasta ipoteza pledeaza faptul ca toti colorantii de dispersie buni prezinta o solubilitate ridicata in agentii de gonflare.

Teoria unanim acceptata in prezent consta in dizolvarea colorantilor de dispersie in fibrele hidrofoabe, având loc astfel formarea unor solutii de tip solid-solid.

În privinta *mecanismului procesului de fixare* al colorantilor de dispersie pe materialele hidrofoabe, sunt luate in considerare urmatoarele ipoteze:

- 1) posibilitatea de formare a unor legaturi de hidrogen intre grupele auxocrome din colorant și grupele carbonilice (acetilceluloza, fibrele poliesterice), amidice (fibrele poliamidice) sau nitrilice (fibrele poliacrilonitrilice) ale fibrei textile respective;
- 2) Interactiuni dipol-dipol intre colorant și fibra, datorita structurii polare a moleculei colorantului de dispersie;
- 3) fixarea colorantului prin forte van' der Waals. Acestea pot interveni mai ales la vopsirea fibrelor poliesterice, in a caror structura se intilnesc repartizate cu regularitate, pe toata lungimea fibrei, nuclee aromatice; se explica astfel rezistentele superioare ale colorantilor de dispersie pe fibrele poliesterice fata de celelalte fibre hidrofoabe.

Vopsirea cu coloranti reactivi

Un *colorant reactiv* se poate defini ca fiind un colorant care in conditiile de aplicare intra in combinatie chimica cu substratul, având loc formarea unei legaturi covalente cu acesta.

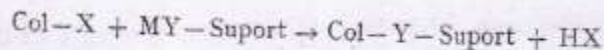
Din punct de vedere chimic colorantii reactivi pot apartine oricărei clase structurale și se aplica in mod curent fibrelor celulozice, mai puțin celor proteice și poliamidice sintetice (din cauza unor dificultati care intervin in procesul de fixare, cu efecte nefavorabile asupra rezistentelor și uniformitatii vopsirilor)..

Clasificarea colorantilor reactivi se face dupa sistemul reactiv existent in molecula.

1) *Coloranți care conțin atomi de halogen reactivi* legati de un rest provenind de la clorura de cianuril, tetraclorpirimidina, cloracetil sau bromacetil derivati etc, capabili sa se inlocuiasca prin substitutie nucleofila in reactie cu suportul textil.

2) *Coloranți cu grupe reactive nesaturate* care pot da aditii nucleofile: derivati vinilsulfonici ($\text{Col-SO}_2\text{-CH=CH}_2$), vinilsulfonamidici ($\text{Col-SO}_2\text{NH-CH=CH}_2$), acrilamidici (Col-NHCO-CH=CH_2); in aceasta categorie intra și colorantii continând resturi de heterocicli cu cicluri tensionate, capabili sa participe ușor prin desfacerea acestora la reactii de aditie cu unele grupe funcționale din macromolecula suportului: derivatii etileniminici etc.

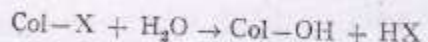
Vopsirea cu coloranti continând atomi de halogen reactivi in moleculă. Produsele de acest fel *vopsesc fibrele celulozice* in mediu bazic și pe cele proteice in mediu slab bazic sau uneori slab acid. Procesul de fixare are loc prin reacție cu grupele functionale caracteristice ale suportului dupa urmatorul model general:



unde X= Cl, Br, Y=O (celuloza), NH, O și S (fibre proteice) și M = H, Na (celuloza),
H (fibre proteice)

În moleculele colorantilor reactivi din această categorie există întotdeauna grupe sulfonice sau carboxilice, care sub forma de saruri de sodiu le asigura solubilitatea in apă.

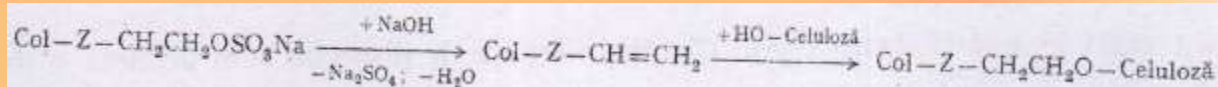
Paralel cu reactia principala de fixare arătată poate avea loc, in functie de conditiile de lucru (alcalinitate marita, temperatura prea ridicata etc.) și hidroliza partiala, nedorita, a colorantului:



Compusul rezultat prin hidroliza nu poate participa la fixarea reactiva, ci se comporta pe fibrele celulozice ca un colorant substantiv, iar pe cele proteice ca un colorant acid, care se indeparteaza greu prin spalare finala producind astfel o „murdarire” a vopsirii reactive.

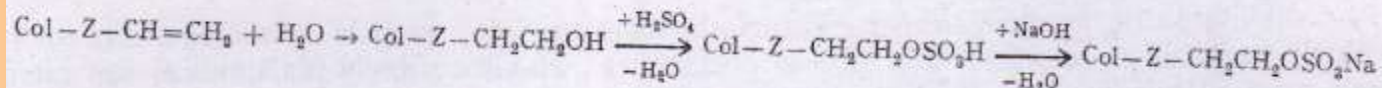
S-a stabilit insa ca din punct de vedere cinetic viteza reactiei de fixare reactiva este de 2000-6 000 de ori mai mare decât a celei de hidroliza, deci conducind procesul in conditii corespunzatoare se pot realiza vopsiri reactive calitativ superioare.

Vopsirea cu coloranti conținând grupe reactive nesaturate in molecula. Aceste produse *vopsesc preferential fibrele celulozice*. Forma comerciala obișnuita este cea de sare de sodiu a esterilor monosulfurici ai derivatilor β-hidroxietilsulfonici (Col-SO₂CH₂CH₂OSO₃Na), N-β-hidroxietilsulfonamidici (Col-SO₂NHCH₂CH₂OSO₃Na) sau N- β-hidroxietilcarbonilici (Col-NHCO-CH₂CH₂OSO₃Na) corespunzatori, prin care se asigura solubilitatea in apa și generarea in mediul slab alcalin de vopsire a formei care reactioneaza cu fibra. Procesul de fixare reactiva are loc astfel:



unde Z= SO₂ , SO₂NH sau NHCO.

Intermediarul vinilic (Col-Z-CH=CH₂) poate participa intr-o mică masura la aditia apei, producând un derivat hidroxietilic (Col-Z-CH₂CH₂OH) insolubil in baia de vopsire. El poate fi valorificat ulterior, dupa separare, prin esterificare cu acid sulfuric urmata de tratare cu hidroxid de sodiu, pentru refacerea colorantului initial:



Parametrii tehnologici obișnuiți ai procesului de vopsire cu coloranții reactivi sînt: raportul de flotă = 1: 25 ... 1: 50, concentrația colorantului = 1—4%, pH-ul=8—11 (asigurat prin tamponare continuă cu soluție de NaOH sau Na₂CO₃), concentrația adaosului de sare (Na₂SO₄, NaCl)=30—100 g/l, temperatura de vopsire =20—85°C, durata procesului =45—80 minute.

Se are in vedere faptul ca pH-ul și temperatura de vopsire depind de sistemul reactiv al colorantului, fiind de exemplu de valori mai scazute la colorantii cu rest triazinic fata de cei vinilsulfonici.

Vopsirea cu pigmenți organici

Din punct de vedere chimic *pigmenții organici* fac parte din diferite clase (azoici; antrachinonici, ftalocianinici, indigoizi, tioindigoizi etc.), fiind de diferite tipuri: produse insolubile în apă neavând grupe solubilizante în moleculă, lacuri de coloranți anionici (saruri de calciu, bariu) , lacuri de coloranți cationici (saruri ale coloranților bazici cu acizi anorganici complecși (fosforwolframic, fosformolibdenic etc.), complecși metalici etc.

Pigmenții sunt produse intens colorate, insolubile în apă și solvenți organici, care în stare fin divizată sunt incorporate în diverse materiale (mase plastice, cauciuc, linoleum etc.) sau aduse pe suprafața unui suport (natural sau sintetic) dintr-o suspensie într-un mediu lichid, prin aplicare, cu pensula, stropire, cufundare sau imprimare.

Mediul lichid care servește drept liant poate fi un ulei sicativ, o soluție de rășină naturală sau fenolică într-un solvent volatil, o soluție sau suspensie apoasă a unei substanțe care lipește particulele de pigment (dextrina, caseina, silicat de sodiu etc.) .

De cele mai multe ori pigmentii organici se amestecă cu *substanțe de diluare sau de umplutura anorganice* (alb de zinc, cretă, caolin, hidroxid de aluminiu, sulfat de calciu, de bariu etc.), numite substraturi, care au rolul de a scoate în evidență culoarea, în sensul că aceasta apare mai vie.

În cazul *imprimării* pasta conține: *pigmentul macinat fin* (în mori coloiale, mărimea particulelor fiind de aproximativ $0,3\ \mu$) , *aglutinanți* (benzine grele emulsionate în apă în prezența unor emulgatori (de obicei amine polietoxilate și metilceluloza sau alginat de sodiu) și *lianți* (rașini de tip acrilic dispersate în apă etc.) .

Procesul implică următoarele etape :

- depunerea pastei colorante pe suprafața suportului textil;
- fixarea, prin reticularea termică a liantului la $100-160^{\circ}\text{C}$ în decurs de 2-3 minute (în unele cazuri se aplică procedeul prin „aburire”);
- spălarea și saponificarea materialului (se aplică în unele cazuri).

Película formată astfel, aderentă la fibre include și particulele de pigment. La procesul de fixare participă forțe de atracție intermoleculară, forțe de adsorbție fizică și legături de hidrogen, dar se pot forma și legături chimice covalente mijlocite de grupele reactive din substanța peliculogenă. Película termofixată trebuie să aibă însușiri elastice între $0-200^{\circ}\text{C}$, ținând seama de necesitățile tehnologice de prelucrare și utilizare a textilelor, iar pigmentii utilizați trebuie să aibă putere de acoperire și să se întindă uniform pe suprafețele vopsite, să fie rezistenți la alcalii și acizi, la lumină și sublimare.

Vopsirea și imprimarea cu pigmenți prezintă o serie de avantaje față de ceilalți coloranți: sunt eliminate problemele privind compatibilitatea colorant-suport, se pot vopsi cu același pigment țesături mixte - din fibre cu comportări tinctoriale diferite etc.

Cu toate acestea, aplicarea vopsirii cu pigmenți este limitată de tușul relativ aspru pe care îl capătă fibra textilă.

Partea III. Lacuri și vopsele

Lacurile sunt soluții ale unor substanțe organice nevolatile, capabile să formeze , după aplicare pe un suport o peliculă aderentă și compactă.

-Din aceeași categorie fac parte și produsele care conțin dispersate adaosuri colorate sau necolorate de material de umplură și pigmenți. În acest caz produsele se numesc *vopsele*.

Prin aplicarea unor straturi subțiri de substanțe organice, obiectele tratate trebuie să capete rezistență deosebită la acțiunea diversilor agenți corozivi (ex. Umiditate , oxigenul din aer, bioxidul de carbon, substanțe chimice etc.)

Istoric

- picturile rupestre descoperite la Altamira (Spania) și Lascaux (Franța), arată că pigmenții principali utilizați de către artiștii din paleolitic s-au bazat pe oxizi de fier și mangan.
- oferă cele trei culori fundamentale găsite în cele mai multe picturi rupestre, și anume negru, roșu, galben și, nuanțe intermediare obținute prin combinarea lor.
- au mai fost utilizate carbonul din lemn ars, carbonatul de fier galben, și creta.

Pigmenții au fost mojarăți până la obținerea unei pulbere fine, probabil, au fost amestecați cu apă, măduvă osoasă, grăsimi animale, albușul de ou, zaharuri vegetale, pentru a forma vopsele. Ei au fost aplicați prin "tamponare" cu ajutorul degetelor sau cu perii făcute grosolan din păr, blană de animale sau mușchi de copac.

Aceste vopsele au durabilitate foarte scăzută, lianții servind doar pentru a lipi pigmenții de peretii peșterii.

Egiptenii au dezvoltat arta de vopselelor în perioada circa 3000-600 î.Hr.

Ei au dezvoltat o gamă mai largă de culori care a inclus

- albastru, lapis lazuli (un cristal mixt sulfură de sodiu-silicat de sodiu) și azurit (similar chimic cu malachitul).

- Ocrul roșu și cel galben (oxizi de fier),

- piment galben (trisulfid de arseniu),

- malachit verde (carbonat de cupru bazic),

- negru-funigine de lampă,

- gips alb (sulfat de calciu)

- Primul pigment sintetic, cunoscut azi ca Albatru Egiptean, a fost produs în urmă cu aproape 5000 de ani: obținut prin calcinarea leșiei (Na_2SO_4) cu carbonat de sodiu, malachit, siliciu la o temperatură peste 830°C .

- Egiptenii au dezvoltat primii pigmenți pentru lacuri. Acestea au fost pregătite prin precipitarea coloranților organici solubili pe o bază anorganică (minerală) și "aranjarea" ei chimică pentru a forma un compus insolubil.

- De exemplu, o vopsea roșie se obține din rădăcini de roibă.

- Rășinile folosite au fost aproape toate gume și ceruri naturale care au fost aplicate în formă topită ca solvenți.

- Se foloseau și uleiuri sicative, cum ar fi cele din semințele de in erau cunoscute, dar nu există nici o dovadă că acestea au fost utilizate în vopsele.

Grecii și romanii în perioada de 600 î.e.n.-400 e.n au apreciat că vopseaua avea rol dublu: cel de a păstra și de a decora obiectele.

Lacurile transparente ce încorporează uleiuri sicative au fost introduse în această perioadă.

- Valoarea de protecție a uleiurilor sicative nu a fost recunoscută în Europa până în secolul XIII.
- În timpul Evului Mediu multe picturi, în special cele pe lemn, au fost protejate prin lăcuire.
- Lacurile au fost obținute prin dizolvarea rășinilor adecvate în ulei fierbinte de in, cânepă, sau de nuc, dar toate tind să se întunece cu timpul.
- În anul 1833, JW Neil sfătuiește ca fabricanții de lacuri să aibă întotdeauna un asistent prezent în timpul procesului de obținere a lacului, pentru siguranță. "Nu face nimic în grabă sau agitat . . . o persoană nervoasă sau fricoasă nu este potrivită să fie un producator sau asistent, și cel mai mare număr de accidente au loc fie din grabă, frică sau beție ".
- Albastrul de Prusia, primul pigment artificial, a fost descoperit în 1704.
- Utilizarea terebentinei ca solvent pentru vopsele a fost descrisă pentru prima dată în 1740.
- Agenți de uscatare metalici, pentru accelerarea uscării uleiurilor vegetale, a intrat în folosință în jurul anului 1840.

- Baza formată din rășină de formaldehidă a fost pusă la punct între 1850 și 1890, deși nu a fost folosită pentru vopsele până în secolul al XX-lea.
- Tot în 1877 a fost descoperit că nitroceluloza ar putea forma un material plastic sau de film utilizabil în condiții de siguranță, prin plastifiere cu camfor, dar nu a fost folosit în vopsele până după primul război mondial. Mari cantități de nitroceluloză au fost fabricate pentru explozibili în timpul războiului. La sfârșitul războiului, prin scăderea cerinței de explozivi, a fost necesară găsirea de piețe de desfacere alternative pentru nitroceluloză, iar producția de masă de autoturisme a creat condițiile de piață necesare.
- Noi substanțe colorate, fabricate sintetic, au devenit disponibile.
- În 1918 a fost introdus un nou pigment alb, dioxidul de titan, care a fost înlocuit complet albul de plumb. Dioxidul de titan a îmbunătățit gadul de alb și capacitatea de "acoperire" a vopselii, dar atunci când a fost introdus inițial a contribuit la descompunerea mai rapidă a vopselelor în care a fost utilizat din cauza fotoactivității sale.
- Cele mai recente tendințe cu privire la evoluția vopselelor sunt legate de considerații de mediu, și trebuie să se conformeze legislației de sănătate și siguranță.
- Relația cost / beneficiu a devenit, de asemenea, mult mai importantă pentru creșterea competitivității de pe piața mondială și au influențat semnificativ practica formulării

Lacuri - Generalitati

Lacurile sunt solutii ale unor substante organice nevolatile, capabile sa formeze, după aplicarea lor pe un suport, o pelicula aderenta si comactă.

Din aceiași categorje fac parte si produsele care conțin dispersate adaosuri colorate sau necolorate de material de umplutura sau de pigmenti.

Prin aplicarea unor straturi subtiri de substante organice obiectele tratate trebuie să capete o rezistenta deosebita fata de diferiti agenți corozivi (de ex., fata de uniditate, oxigenul din aer, bioxidul de carbon, substante chimice etc) și să mărească valoarea de folosire sau de vânzare a obiectului respectiv.

Cantitatea de otel distrusa pe intregul glob anual prin coroziune se apreciaza la peste 10 milioane tone.

Vopsea sau agent pentru acoperirea unei suprafete?

Termenii "Vopsea" și "agent de acoperire a suprafetei" sunt adesea folosiți alternativ.

- Agenții de acoperire a suprafetei este descrierea mai generală a oricărui tip de material care poate fi aplicat sub formă de strat continuu subtire pe o suprafată.
- Termenul de „Vopsea” a fost utilizat în mod tradițional pentru a descrie materialele pigmentate ca fiind diferite de filmele incolore care sunt mai corect numite lacuri.

A. Clasificarea lacurilor și vopselelor *după materiile prime* care le conțin:

1. Lacuri pe baza de ulei.
2. Lacuri pe baza de rășini sintetice:
 - Lacuri pe bază de rășini alchidice,
 - Lacuri pe bază de rășini de condensare (fenolice, uree, melamină, poliuretani etc)
 - Lacuri pe bază de rășini de polimerizare (policlorură de vinil, poliacetat de vinil, acilați etc, copolimeri)
3. Lacuri celulozice (nitroceluloză, acetil-celuloză, eteri de celuloză)
4. Lacuri combinate din rășini alchidice conținând ulei și derivați celulozici.
5. Lacuri de spirt pe bază de șelac și alte rășini naturale și sintetice solubile în alcool.
6. Lacuri pe bază de asfalt
7. Vopsele emulsionate pe bază de uleiuri grase, rășini sintetice sau polimerizate.

B. Clasificarea lacurilor și vopselelor *după principiul care stă la baza uscării:*

- Lacuri cu uscare la aer,
- Lacuri cu uscare la cuptor,
- Lacuri ce se întăresc prin tratare cu acizi.

C. Clasificarea lacurilor și vopselelor *după metoda de prelucrare:*

- Lacuri aplicate cu pensula,
- Lacuri aplicate prin stropire,
- Lacuri aplicate prin cufundare,
- Lacuri aplicate prin vălțuire.

D. Clasificarea lacurilor și vopselelor *după domeniul de utilizare:*

- lacuri pentru grund,
- lacuri anticorozive,
- lacuri de acoperire,
- lacuri electroizolante,
- lacuri pentru matizare,
- lacuri de poleire.

E. Clasificarea lacurilor și vopselelor *după natura suportului pe care este aplicat:*

- *lacuri pentru lemn,*
- *Lacuri pentru metal,*
- *Lacuri pentru piele,*
- *Lacuri pentru metale ușoare etc.*

Scopul vopselelor și al agenților de acoperire de suprafață este de dual: estetic sau de protecție, sau ambele.

De exemplu, în vopsirea de autovehicule, vopseaua are rolul de a îmbunătăți aspectul ale caroseriei, din punct de vedere al culorii și luciului, iar în cazul în care corpul este fabricat din otel este necesar să ofere protecție împotriva coroziunii.

În cazul în care corpul este format din material plastic armat cu fibre de sticlă vopseaua va fi necesară doar în scop estetic.

Dacă se ia în calcul natura vopselelor - este extrem de importantă interacția între acoperire și substrat.

Cerințele pentru o vopsea care urmează să fie aplicată pe lemn sunt diferite de cele pentru o vopsea care urmează să fie aplicată pe un suport de metal. În plus, metoda prin care vopseaua este aplicată și finisată (sau uscată) este diferită.

O vopsea pentru un element din fontă trebuie să aibă o bună rezistență la șocuri, (de exemplu, ciobire), în timp ce un strat de protecție pe o cutie de bere va necesita un grad ridicat de flexibilitate.

În formularea unei vopsele pentru un anumit scop, va fi esențial pentru formulator să cunoască pentru ce va fi utilizat articolul vopsit și cerințele fizice sau mecanice pe care trebuie să le îndeplinească. El va trebui, de asemenea, să știe cum va fi aplicat și finisat.

Printre *cerințele unui sistem de vopsea* tipic se pot menționa:

- ✓ opacitatea (ștergerea),
- ✓ culoarea;
- ✓ luciul;
- ✓ netezimea (sau textura);
- ✓ aderarea la substrat;
- ✓ proprietăți mecanice sau fizice specifice;
- ✓ rezistență chimică,
- ✓ protecția împotriva coroziunii
- ✓ "durabilitate".

Interacțiunile dintre aceste multistraturi trebuie avute în vedere. Proprietățile mecanice și fizice ale acoperirilor individuale vor fi adesea foarte diferite.

Lemnul utilizat în construcția ramelor de ferestre sunt recunoscute pentru ca se extind și se contractă între condițiile uscate (vara) și umede (iarna) cu cel puțin 10% în direcție perpendiculară fibrelor celulozice, dar modificările sunt mai mici în sensul fibrelor.

Grundul va fi frecvent necesar pentru protecția anticorozivă. Cele formulate pentru utilizarea pe oțel, sunt susceptibile de a încorpora un pigment chimic activ anti-coroziv.

Protecția la coroziune poate fi realizată prin alte mijloace, cum ar fi tratarea chimică a substratului. Astfel, multe procese industriale de acoperire implica o pretratare chimică a metalului, în principal a substraturilor din aluminiu sau feroase.

Componentele vopselelor

	<i>Componente</i>	<i>Funcția tipică</i>
Vehicol (faza continuă)	Polimer sau rășină (binder, element de legare)	Este baza pentru formarea unui film continuu, acoperirea și protejarea suprafeței pe care este aplicată vopseaua. Compoziția variază funcție de scopul pentru care este aplicată.
	Solvent sau diluant	Oferă concistența necesară pentru ca vopseaua să poată fi aplicată. Este evitat într-un număr mic de compoziții, cum ar fi acoperirile cu pulberi sau în sisteme 100% polimerizabile.

Componentele vopselelor

	<i>Componente</i>	<i>Funcția tipică</i>
Pigment (faza discontinuă)	aditivi	componente minore, ci diverse structuri și scopuri (catalizatori, agenți de uscare, agenți de curgere)
	pigmenți primari (particule fine, organice sau anorganice)	oferă opacitate, culoare și alte efecte vizuale și optice. Sunt folosiți din motive estetice. În grunduri pigmentul trebuie să prezinte și efecte anti-corozive.
	materiale de umplură (extenderi) (particule grosiere anorganice)	utilizați în diferite scopuri cum ar fi: opacitate (ca adaos la pigmentul primar), facilitarea finisării (în cazul grundurilor)

Pigmenți pentru lacuri și vopsele

Cuvântul pigment derivă din latină *pigmentum-pingere = a picta*.

„Pigmenții sunt particule solide, organice sau anorganice colorate, albe, negre sau fluorescente, care sunt insolubile și în esență fizic și chimic neafectate de către vehiculul sau substratul în care sunt încorporate”.

- Pigmenții își pot modifica aspectul prin absorbția selectivă și/sau reflexia luminii.
- Ei sunt de obicei dispersați în vehicule sau substraturi pentru aplicare.
- Pigmenții își mențin structura cristalină pe parcursul procesului de vopsire.

Alături de compușii folosiți în scop estetic, și anume de a conferi culoare sau opacitate există și o clasă de compuși pigmentari secundari numiți și agenți de umplutură sau **“extenderi”**.

- Aceștia nu afectează culoarea sau opacitatea unui film de vopsea, dar joacă un rol important în proprietățile peliculei cum ar fi: duritatea, luciul, rezistența etc.
- De asemenea, ei pot influența reologia, comportarea la uscare și prețul vopselei.

Alături de aceste două clase principale mai există și pigmenți care pot afecta aspectul peliculei formate, dar care se adaugă pentru a conferi vopsirii o serie de calități cum ar fi:

- rezistența la incendiu,
- protecție anticorozivă,
- pentru a crește rezistența substratului la acțiunea factorilor de mediu, în special prin absorbția radiațiilor ultraviolete sau ale altor radiații nocive.

Pigmenții primari (compușii de colorare a vopselelor)

Pigmenții primari sunt particule solide care sunt dispersate în formatorul de film menționat anterior.

Ei au în principal rolul de a colora, de a conferi opacitate filmului și de a avea acțiune anti-corozivă.

Pigmenții pentru colorare trebuie să aibă următoarele proprietăți:

- compatibilitate cu liantul,
- putere de colorare,
- putere de acoperire,
- stabilitate la lumină,
 - ✓ la intemperii,
 - ✓ la crețare,
 - ✓ la sublimare,
 - ✓ la șprițare,
- să nu fie toxici
- să aibă nuanțe luminoase.

Clasificarea coloranților se face astfel:

a. după aspect:

- pigmenți albi,
- pigmenți colorați,
- pigmenți negri (negru de fum., oxid de fier negru etc),
- bronzuri pentru metale

b. din punct de vedere al tehnicii lacurilor:

- pigmenți anticorozivi,
- pigmenți pentru vopsele de ulei și lacuri,
- pigmenți pentru culori de apă,
- pigmenți pentru vopsele de grund

c. după proprietăți - pigmenți rezistenți

- la lumină,
- la intemperii,
- la căldură,
- la substanțe chimice,
- față de var și ciment,
- pigmenți care nu înfloresc,
- nesublimabili
- pigmenți bazici sau inerți.

Tabel. Principalii pigmenți primari utilizați

<i>Culoare</i>	<i>Pigment anorganic</i>	<i>Pigment organic</i>
Alb	Dioxid de titan Oxid de zinc Carbonat de plumb	-
Negru	Cărbune Carbonat de cupru Dioxid de mangan	Negru de anilină
Galben	Cromați de Pb, Zn, Ba Sulfit de cadmiu Oxid de fier	Galben azoic
Roșu	Oxid de fier roșu Selenit de cadmiu Roșu crom	Roșu toluiden chinacridina
Albastru / Violet	Ultramarin Albastru de Prusia Albastru cobalt	Ftalocianina de cupru Albastru Indantren Violet carbazol
Verde	Oxid de crom	Ftalocianina de Crom

În cazul vopselelor metalice efectul este asigurat de particule de aluminiu, dimensiunea și orientarea acestora crescând efectul optic al filmului format.

Pigmenții secundari (materialele de umplură)

- Extenderii au ca rol principal reducerea prețului de cost.
- Ei pot crește opacitatea filmului sau îi poate mări luciul, dar nu acesta este scopul lor principal.
- În general se folosesc materiale cu preț de cost scăzut.
- Unii extenderi (ex. Mica măcinată) influențează permeabilitatea apei în film, crescând astfel rezistența la coroziune.
- Extenderii nu contribuie la formarea culorii, cel mai adesea fiind materiale albe sau incolore.
- Dimensiunea lor variază de la microni la zeci de micrometri, iar indicele lor de refracție este de obicei apropiat de cel al formatorului de film folosit.
- Majoritatea extenderilor folosiți sunt materiale naturale (sulfat de bariu, carbonat de calciu, sulfat de calciu, silicați).
- Ca material de umplură se folosește și talcul pentru a îmbunătăți textura filmului format și aderența pe film a unui strat de lac.

- Pigmenții și materialele de umplură nu se folosesc ca atare ci în amestec, alegerea amestecului trebuie făcută funcție de - nuanța dorită,
 - capacitatea de a incorpora uleiuri sau alți lianți,
 - de duritate,
 - de posibilitatea de frecare,
 - de tendința de a forma depuneri mai mult sau mai puțin solide și
 - de preț.
- Cei mai des folosiți extenderi sunt:
 - sulfatul de bariu,
 - carbonatul de calciu,
 - sulfatul de calciu,
 - silicații.
- Noi materiale sintetice polimerice ce să poată fi folosite ca extenderi,
 - Un astfel de material numit „Spindrift” a fost brevetat în Australia
 - conține mărgeluțe de polimer cu dimensiuni de ordinul micronilor umplute cu bule de aer,
 - reduce indicele de refracție al matricei polimere
 - crește capacitatea de difuzie a luminii.
- Scopul este de a crește opacitatea fără a influența negativ calitatea vopselei.

Cerințe de calitate pentru pigmenți

Aspect.

Cei mai mulți pigmenți sunt folosiți pentru a oferi un aspect vizual, în principal culoare și opacitate.

Pigmentul trebuie să fie insolubil în sistemul folosit, conferindu-i acestuia rezistență la lumină și la acțiunea factorilor de mediu și a agenților chimici.

Culoarea pigmentului

Culoarea este funcție de structura sa chimică.

Absorbția și reflexia selectivă a luminii îi determină nuanța.

Astfel, un pigment albastru reflectă lungimea de undă albastră și absoarbe celelalte lungimi de undă, fie absoarbe radiația luminoasă complementară (portocaliu).

Pigmenții de culoare neagră absorb toate radiațiile incidente sau absorb două radiații complementare, în timp ce culoarea albă este dată de reflectarea tuturor radiațiilor din spectrul vizibil.

Pigmenții fluorescenți au capacitatea de a absorbi radiații din domeniul UV apropiat, de a diviza energia pe nivelele electronice superioare și a o reemite în spectrul vizibil. Din această cauză ei par să emită o cantitate mai mare de lumină decât cea incidentă.

Rezistența tinctorială.

Cu cât un pigment are o rezistență tinctorială mai mare cu atât este necesară utilizarea unei cantități mai mici pentru a atinge adâncimea dorită a nuanței.

Puterea tinctorială depinde de structura chimică a pigmentului și în special de conjugarea în moleculă. Moleculele cu sistem conjugat extins au putere tinctorială mare.

Pigmenții anorganici, care sunt colorați funcție de natura metalului din structură, au în general rezistențe tinctoriale mari dacă metalul e prezent în două stări de valență.

Dimensiunea particulelor influențează puterea tinctorială, aceasta crescând cu scăderea dimensiunii particulelor.

Puterea tinctorială poate crește și prin asigurarea unui sistem de dispersie eficient al pigmentilor în suport.

Insolubilitatea pigmentilor

Pigmenții utilizați trebuie să nu se dizolve în mod semnificativ în vehicul sau în solvenți și nu trebuie să reacționeze cu formatorul de film.

Pigmenții nu trebuie să își modifice proprietățile nici în timpul uscării filmului.

-pigmenți complet insolubili nu există, ceea ce implică apariția unei serii de efecte secundare.

Prăfuirea apare în cazul în care pigmentul se dizolvă în solvent.

Prin evaporare solventul antrenează și pigmentul și după volatilizare la suprafața filmului rămân cristale de pigment sub forma unei pulberi fine.

Deoarece solubilitatea crește cu creșterea temperaturii, efectul se accentuează la temperaturi de vopsire mari (vopsele uscate în cuptoare).

Placarea apare în materialele plastice și acoperirile cu pulberi și se manifestă din cauza umectării necorespunzătoare a pigmentului.

Fenomenul apare în special în cazul pigmentilor complecși și nu reapare după ce a fost șters.

Sângerarea este fenomenul ce apare în cazul în care pigmentii dintr-un film de vopsea uscată se dizolvă în solvent în cazul în care deasupra se aplică un nou strat de vopsea. Exemplu când o vopsea albă se adaugă peste una roșie pigmentul roșu poate sângera obținând final o culoare roz a peliculei formate.

Aplicări ulterioare de vopsea nu rezolvă problema deoarece pigmentul se dizolvă în noile straturi de vopsea aplicate. Fenomenul apare în special la vopselele cu viteză de uscare moderată sau slabă, iar temperaturile ridicate accentuează efectul.

Recristalizarea apare la măcinarea pigmentului în morile cu bile datorită căldurii generate prin frecarea bilelor de pereți căldură ce dizolvă parțial unu dintre pigmenti. Fenomenul este mai ușor vizibil în cazul unor amestecuri de pigmenti de culori diferite (culoarea se modifică în timp, trecând către una din componente). Recristalizarea poate apărea și în cazul vopselelor în sistem apos. Ea poate fi evitată prin utilizarea de pigmenti mai puțin solubili și/sau controlul temperaturii la etapa de dispersare a pigmentului.

Inducerea insolubilității într-o moleculă organică:

a) creșterea dimensiunii moleculelor – cu cât un pigment este mai complex cu atât e mai rezistent la acțiunea solvenților.

Totuși trebuie evitată superdimensionarea moleculei care are ca efecte secundare reducerea puterii de colorare și creșterea costurilor.

b) adăugarea de substituenți poate crește sau descrește insolubilitatea unui pigment.

Introducerea de lanțuri alchilice, alcoxi, alchilamino lungi sau grupe acide (cum ar fi acizii sulfonici) cresc solubilitatea, în timp ce carbonamidele, grupele NO₂ și halogen au ca efect insolubilizarea moleculei.

Această soluție este foarte utilă în special în cazul pigmentilor azoici.

c) Introducerea unui metal reduce solubilitatea.

Prin formarea de săruri metalice se pot insolubiliza coloranți cu grupe sulfonice sau carboxilice.

Este o metodă ieftină de obținere a tonerelor, dar aplicabilitatea metodei e limitată de sensibilitatea produselor la acțiunea agenților chimici.

d) Inducerea de legături intermoleculare poate duce la pigmenți cu o rezistență foarte bună la acțiunea solvenților.

Opacitatea (puterea de acoperire)

Opacitatea reprezintă capacitatea unei vopsele de a acoperi o suprafață. Ea depinde de capacitatea filmului de a absorbi și a reflecta lumina.

Depinde de grosimea peliculei și concentrația de pigment, precum și culoarea acestuia (cei mai închisi sunt mai opaci deoarece absorb majoritatea radiațiilor luminoase incidente). În practică se folosește un amestec de pigmenți pentru a obține un efect optim.

Un factor îl joacă indicele lui de refracție, efectul de opacizare fiind proporțional cu diferența dintre indicele de refracție al pigmentului și cel al mediului în care acesta este dispersat. De ex. - pigmenții anorganici sunt mai opaci decât cei organici pentru că au indici de refracție foarte mari.

Un alt factor important este dimensiunea particulelor de pigment, sau mai corect distribuția dimensiunii particulelor.

Cu creșterea dimensiunii crește capacitatea de a împrăști lumina)deci crește opacitatea) până la o anumită valoare, după care scade.

Cel mai ușor factor de controlat pentru a obține opacitatea dorită este controlul dimensiunii particulelor.

În general opacitatea maximă se obține la dimensiuni ale particulelor egale cu aproximativ jumătate din lungimea de undă principală.

Durabilitatea

În general pigmentii trebuie să fie cât mai durabili, adică să nu își modifice culoarea în timp. Durabilitatea este dată funcție de o serie de rezistente la acțiunea unor factori și anume:

Rezistența la acțiunea luminii.

- Se calculează pe tot sistemul și nu doar pentru pigment.
- Liantul conferă un grad variabil de protecție pigmentului.
- Rezistența unui pigment la acțiunea luminii crește de la un sistem de emulsie apoasă la un sistem alchidic cu uscarea în aer, la un sistem acrilic/melamină/ formaldehidă.

Finisajele metalice sunt mai predispuse la estomparea culorii comparativ cu vopselele mate și din acest motiv se acoperă cu un strat de rășină transparentă ce conține un absorbant UV.

Dioxidul de titan are efectul de a stimula foto-descompunerea, deci scade rezistența la acțiunea luminii. Pe de altă parte oxidul de fier crește rezistența deoarece absoarbe radiațiile UV.

În cazul în care un amestec de doi pigmenți crește mult rezistența la lumină avem un *efect sinergic*, iar dacă efectul de rezistență e mai mic avem *efect antagonic*.

Alături de structura chimică, alți factori ce determină rezistența la lumină sunt: concentrația de pigment, modificarea stării cristaline, distribuția dimensiunii particulelor etc.

La moleculele organice rezistența la lumină crește odată cu creșterea masei moleculare și a structurii plane sau prin introducerea de grupe: Cl, NO₂, CH₃, OCH₃, CONH₂, SO₂ și NH.

Rezistența la acțiunea factorilor de mediu

Este legată de rezistența la lumină, dar îi adaugă o dimensiune nouă și anume acțiunea condițiilor atmosferice, a prezenței gazelor reziduale industriale și prezența sării (în cazul mării) sau a lipsei de apă (în deșert).

Rezistența la mediu se notează pe o scară între 1 și 5, 5 reprezentând nici o schimbare și 1 – schimbări severe.

Rezistența la acțiunea substanțelor chimice

Poate proveni de la vopseaua în sine, dată de formatorul de film, agenții de reticulare, aditivi ce pot interacționa chimic cu pigmentul.

Un alt atac îl reprezintă acțiunea unor substanțe chimice cu care pelicula vine în contact, cum ar fi: apa, condensul, detergenții etc.

Rezistență la acțiunea temperaturii.

Sub acțiunea temperaturii pigmentii se pot descompune, astfel modificându-se nuanța peliculei.

Stabilitatea termică este strâns legată de rezistența la acțiunea solvenților.

Prin creșterea temperaturii se poate modifica structura cristalină a pigmentilor.

Pigmenții cu structură cristalină bine definită sunt mai rezistenți decât cei amorfi.

Pigmenții anorganici au rezistențe superioare celor organici, cu excepția oxizilor de fier care prin încălzire pierd apa de cristalizare astfel modificându-și culoarea.

Polimerii sau rășinile formatori de film

Formatorii de film sau lianții (binderii) pot fi clasificați în funcție de masa lor moleculară.

Polimerii cu masă moleculară mică, care nu pot forma filme solide în mod normal, fără o reacție chimică intră în constituția uneia din clase.

Polimeri cu masă moleculară mare, care vor forma filme utile, fără a necesita o reacție chimică intră în clasa a doua.

Cei mai utilizați formatori de film

Cu masă moleculară mică	Cu masă moleculară mare
Oleorășini,	Nitroceluloză
Rășini alchidice	Soluții vinilice
Poliuretani	Soluții acrilice
Uleiuri uretanice	Dispersii ne-apoase de
Amino-rășini	polimeri (NAD)
Rășini fenolice	Polivinilacetat
Rășini epoxidice	Latex acrilic
Poliesteri nesaturați	Copolimer butadien/stirenici
Cauciuc clorurat	

Formatori de film cu masă moleculară mică

Oleorășini

Acestea sunt preparate prin încălzirea uleiurilor vegetale cu rășini naturale, cum ar fi colofoniul extras din lemn, rășini fosile, cum ar fi Congo Copal și guma Kauri. Ele includ, de asemenea, fenoli modificați cu ulei.

Într-o mare măsură aceste tipuri de lianți au fost înlocuiți de rășinile alchidice și alți compuși asemănători, capabile de a furniza filme performante, în special pentru vopsele arhitecturale inferioare.

Ei sunt mai puțin reproductibili decât polimerii de condensare comparativ cu alchidele și sunt mai puțin atractive din punct de vedere al proceselor de fabricație moderne.

Rășini Alchidice

Alchidele sunt poliesterii obținuți ca produse de reacție a trigliceridelor din uleiurile vegetale sau poliolilor (de exemplu glicerina), cu acizi dibazici sau anhidridele lor (de exemplu, anhidrida ftalică).

Ele sunt, în general, formulate pentru diferite utilizări, și clasificate în funcție de conținutul de ulei vegetal (descrisă de "*lungime de ulei*") în trei mari categorii: ulei scurt, ulei mediu, și ulei lung, care corespunde aproximativ la <45%, 45-60%, respectiv > 60% ulei.

Variația *lungimii de ulei* coincide cu schimbările în natura uleiului vegetal utilizat și, prin urmare, diferă funcție de utilizarea finală.

Astfel, pentru vopselele lucioase arhitecturale cu durabilitate maximă în exterior, liantul alchidic va fi un ulei alchidic lung ce are la bază un ulei sicativ, cum ar fi uleiul din boabe de soia sau cel de in (de exemplu, un ulei ce conține trigliceride nesaturate).

În acest caz, conversia dintr-un polimer cu masă moleculară mică la un film reticulat extrem de solid apare ca rezultat al oxidării.

O caracteristică importantă a liantului alchidic lung este faptul că este solubil în hidrocarburi alifatice.

Uleiurile alchidice scurte sunt pe bază de trigliceride saturate (ex. Uleiul de palmier).

Ele nu sunt solubile în hidrocarburi alifatice ci doar în hidrocarburi aromatice cu puncte de fierbere ridicate.

Peliculele obținute cu uleiurile alchidice scurte nu sunt foarte dure, fiind necesară o reticulare a lor pentru a obține un film rezistent.

De obicei se combină cu aminorășinile și se reticulează prin condensare la temperatură ridicată.

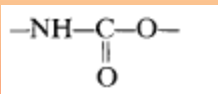
În general se folosește un raport masic alchidă/aminorășină de $2:1 \div 4:1$.

Aceste amestec se folosește în special în finisajele industriale.

Amestecul ulei alchidic / melamin-formaldehidă s-a folosit o perioadă îndelungată în industria autovehiculelor

Poliuretani, alchide uretanice și uleiuri uretanice

Structural, aceste materiale seamănă cu alchidele în care legăturile de poliester sunt parțial sau total înlocuite de legături uretan.



Și în cazul poliuretanilor se folosesc combinații binare în special pentru aplicații industriale și de finisaj, în care formarea filmului se realizează prin reacția între grupele izocianat libere și o grupă OH din a doua componentă.

Uleiurile uretanice și alchidele uretanice au avantajul că prezintă legături stabile la hidroliză.

În vopselele arhitecturale se folosește frecvent ca formator de film un amestec de ulei alchidic lung și alchide uretanice pentru a obține un film cu durabilitate maximă.

Aminorășinile (rășini aminice)

Cele mai des folosite tipuri de aminorășini sunt cele obținute prin reacția între uree sau melamină (1,3,5-triamino-triazină) cu formaldehida.

Rășinile se obțin în mediu de alcool, ceea ce permite un control bun asupra masei moleculare a produsului finit, precum și a gradului de ramificare a catenei.

Polimerii obținuți sunt considerați a fi derivați hidroximetilați ai melaminei, respectiv ureei.

Reacții ulterioare de adiție, condensare sau esterificare conduc la obținerea de specii polimere complexe cu un grad foarte mare de ramificații ale catenei.

Reticularea pentru obținerea unui film solid se face la temperatură ridicată (în cuptoare) sau la temperatura camerei, pe un amestec de aminorășini cu un ulei alchidic sau orice alt polimer.

În ambele cazuri este necesară prezența unui catalizator acid pentru a obține un film solid cu duritate mare.

Abilitatea amino-rășinilor de a reticula poate fi utilizată ca metodă de întărire a rășinilor alchidice.

În acest caz este necesară prezența în proporție mică (câteva procente) a unui monomer, de ex. N-butoximetil acrilamida încorporat în polimer.

Monomerul conferă grupe reactive ce permit reticularea copolimerului acrilic.

În unele cazuri monomerul permite rășinii acrilice să fie și plasticizată, evitând astfel adăugarea de plastifianți.

Astfel de rășini prezintă importanță în special în cazul în care este necesară o aderență foarte bună a filmului, precum și o flexibilitate crescută a acestuia.

Rășini fenolice

Reacția dintre formaldehidă și fenoli dau o gamă largă de rășini folosite pe scară largă în industria lacurilor și vopselelor fie ca atare, fie în combinație cu alte rășini sau uleiuri sicative.

În principal două tipuri de rășini fenolice sunt folosite frecvent: novolacurile și rezolii.

Novolacurile sunt produși de condensare cu masă moleculară mică obținuți din formaldehidă și fenoli substituiți în para cu grupe alchidice.

Dacă grupa alchidică conține mai mult de patru atomi de carbon rășina este solubilă în ulei.

Rezolii sunt produșii de reacție ai formalhidei cu fenoli nesubstituiți.

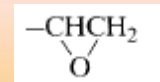
Deoarece fenolul are libere și pozițiile orto și cele para compușii obținuți sunt foarte ramificați și reacția poate continua până la obținerea unor rășini cu duritate foarte mare gen plexiglass.

Prezența fenolilor tinde să confere rezistență chimică deosebită compozițiilor în care sunt utilizați.

Sunt întotdeauna folosiți în combinație cu alți formatori de film rășinoși, fie prin formarea de legături chimice între compuși, fie prin simpla amestecare fizică.

Întrucât compozițiile pe bază de rășini fenolice sunt rezistente la acțiunea reactivilor chimici se folosesc pentru căptușirea țevelor, conductelor și reactoarelor chimice.

Rășini epoxidice



Conțin ca element structural caracteristic gruparea epoxid sau oxiran care poate reticula cu o serie de compuși organici. În general se obțin prin reacția între epichlorhidrină și bisfenol A (difenil-ol-propan).

Aceste rășini pot fi esterificate cu acizi grași nesaturați pentru a obține esteri epoxidici, care și ei la rândul lor pot fi folosiți ca formatori de film cu comportare asemănătoare cu a rășinilor alchidice cu uscare la aer.

De obicei au rezistență mai bună decât a rășinilor alchidice, dar vopsirile au durabilitate mai mică decât a vopselelor cu uleiuri alchidice lungi.

Se preferă să fie folosite în sepecial pentru vopsiri cu auto-curățare, caz în care distrugerea lor este chiar dorită.

În acest caz peliculele sunt pigmentate cu dioxid de titan în forma „anatase”, care intensifică degradarea filmului sub acțiunea luminii UV, determinând distrugerea acestuia, praful obținut se elimină și un nou strat de viosea albă este expusă la suprafață.

Rășinile epoxidice se pot folosi în combinație cu melamin-formaldehida sau fenolii sau se poate folosi în amestec cu o serie de polioli simpli (ex. Glicerina).

Grupele epoxi conferă o versatilitate crescută a metodelor de reticulare a filmului polimer, fiind disponibile într-un număr foarte mare de combinații cu alte tipuri de formatori de film.

Cea mai utilizată este reticularea rășinilor epoxidice cu poliamide (metoda este folosită și pentru adezivii epoxidici).

Reticularea are loc prin adiția unei grupe amino terminale de la poliamide la gruparea epoxidică. Reacția are loc la temperatura camerei.

De asemenea reticularea poate avea loc prin reacții de polimerizare în cataliză acidă cu obținerea de noi legături esterice.

Cauciuc clorurat

Cauciucul clorurat este o rășină formatoare de film disponibilă în variante cu diferite mase moleculare, variind între 3500 și 20.000.

Este obținut prin clorurarea cauciucului, în soluție, produsul comercial conținând cca 65% clor.

Este folosit în special în lacurile și vopselele cu uscare în aer, filmul format având durabilitate remarcabilă.

Deoarece polimerul este solid și rigid pentru a fi aplicat în vopsele necesită adaosul de plastifianți.

Cauciucul clorurat se folosește și în combinație cu alte rășini cu care sunt compatibile, cum ar fi rășinile alchidice.

Vopselele pe bază de cauciuc clorurat se folosesc pentru clădiri, piscine, marcaje rutiere și vopsele pentru nave.

Poliesteri nesaturați

Spre deosebire de sistemele prezentate anterior, poliesterii nesaturați au avantajul că sunt sisteme complet polimerizabile deoarece solventul în care sunt dizolvați este un monomer polimerizabil.

Cei mai des utilizați poliesteri se obțin din amestec de anhidridă maleică/anhidridă ftalică esterificate cu glicoli (ex propilenglicol).

Rășinile obținute sunt dizolvate în vinil toluen sau stiren.

Copolimerizarea radicalică a monomerului vinilic cu nesaturarea maleică a poliesterului este, de obicei, inițiată în prezența unui sistem metal tranzițional/peroxid organic, la temperatura camerei sau prin utilizarea unei scindări termice a diacilperoxidului la temperaturi mari.

Poliesterii nesaturați se folosesc pe scară largă la vopselele și lacurile pentru lemn, pigmentate sau nu.

Funcție de compoziție pot fi folosiți și în alte domenii.

Astfel, poliesterii obținuți din acizii izoftalic și tereftalic pot fi folosiți pentru acoperiri cu rezistență chimică bună, în special pentru reactoare.

Altă clasă de derivați cu rezistență chimică bună sunt poliesterii clorurați, în care caz poliesterul încorporează anhidridă clorendică în locul anhidridei ftalice.

Formatori de film cu masă moleculară mare

Majoritatea polimerilor cu masă moleculară mare se obțin prin polimerizare radicalică a unui amestec de monomeri vinil, acrilat sau metacrilat.

Polimerizarea poate avea loc în soluție, în suspensie sau în dispersie.

Polimerizarea în dispersie poate avea loc în solvenți hidrocarbonați sau în mediu apos (emulsie de polimeri).

Excepția la această regulă o constituie nitroceluloza care se obține direct prin nitrarea celulozei cu acid azotic în prezență de acid sulfuric.

Gradul de nitrare influențează masa moleculară a formatorului de film, ceea ce la rândul ei influențează solubilitatea în diferiți solvenți.

Nitroceluloza folosită pentru vopsele necesită o reducere a masei moleculare a celulozei pentru a îndeplini cerințele de viscozitate a soluțiilor în solvenții uzuali.

În general, polimerii cu masă moleculară mare nu necesită reticulare pentru a asigura caracteristicile dorite ale filmului de polimer.

Există totuși un număr mic de polimeri cu masă moleculară medie care se aplică în soluție și care necesită reticulare pentru a forma un film solid.

În general formatorul de film se alege funcție de scopul pentru care va fi folosită vopseaua, funcție de modul de aplicare și de finisare.

Solvenți

Solvenții (dizolvanții) au rolul de a trece în stare fluidă formatorul de film solid sau semisolid, unele adapsuri (plastifianți și rășini), necesară prelucrării lor ca lac.

Solvenții sunt utilizați în formularea unei vopsele în primul rând pentru a asigura amestecarea bună a ingredientelor și în al doilea rând pentru a putea fi aplicată pe suprafețe și a forma o peliculă uniformă după uscare.

Natura solventului nu influențează performanțele filmului format după aplicarea pe suport. Totuși calitatea filmului poate fi influențată de retenția de solvent scăzând duritatea și flexibilitatea filmului. Un lac poate conține până la 75% dizolvanț.

Deoarece nu există un solvent universal, în practică se lucrează cu amestecuri de solvenți.

Din punct de vedere al punctului de evaporare avem:

- solvenți cu punct de fierbere coborât,
- solvenți cu punct de fierbere mediu
- solvenți cu punct de fierbere înalt.

Pe lângă solvenți, care dizolvă formatorul de film polimeric, în lacuri și vopsele se folosesc și diluanții, care nu dizolvă formatorul de film, dar au rol de a scădea viscozitatea amestecului.

De exemplu, în sistemele apoase, apa poate juca rol de solvent pentru unele componente din vopsea, dar nu este solvent pentru formatorul de film primar. În acest caz vorbim despre vopsele decorative în emulsie.

Ca solvenți se folosesc o gamă largă de lichide organice, tipul de solvent folosit variind funcție de natura formatorului de film.

Astfel, același compus organic poate fi solvent pentru un anumit tip de formator de film și diluant pentru altul. De exemplu, benzina este solvent pentru lacurile cu ulei, dar are rol de diluant pentru lacurile de nitroceluloză.

Foarte rar există un solvent care să fie comun pentru toate tipurile de vopsele.

Alegerea efectivă a solventului se fac măsurători între interacțiile la nivel molecular dintre solvent și componentele vopselei, inclusiv calcularea parametrilor de solubilitate.

Dar solubilitatea unui formator de film într-un anumit solvent nu este singurul criteriu care stă la baza selecției solventului.

Alți factori luați în calcul sunt: viteza de evaporare, mirosul toxicitatea, inflamabilitatea și costul. Un alt factor important este domeniul pentru care este creată vopseaua.

De exemplu, în cazul unei vopsiri industriale problemele legate de miros, toxicitate și inflamabilitate pot fi ușor controlate.

În ultimul timp tendința este de a înlocui sistemele pe bază de solvenți cu sisteme pe bază de apă deoarece dispare problema de poluare a mediului.

O altă alternativă de tipuri nepoluante de lacuri sunt lacurile 100% polimerizabile și acoperirile cu pulberi.

În primul caz rolul de solvent este jucat chiar de monomerul nepolimerizat, el consumându-se în timpul reacției.

În cazul vopsirilor cu pulberi solvenții sunt folosiți doar în stagiul inițial de obținere a vopselei, dar apoi sunt îndepărtați și reciclați, deci nu prezintă problemă de poluare.

Cele mai importante proprietăți ale solvenților sunt:

- Puterea de dizolvare,
- Viteza de evaporare,
- Capacitatea de diluare.

Viteza de evaporare nu este strâns legată de comportarea la fierbere.

Durata de evaporare variază în amestecurile de solvenți sau în combinații vâscoase de lacuri. Componentele nevolatile ale lacului întârzie în mod diferit evaporarea solventului – fenomen numit *retenția solventului*.

Din punct de vedere a volatilității avem:

- Solvenți cu volatilitate mare,
- Solvenți cu volatilitate medie,
- Solvenți cu volatilitate mică.

Dacă se lucrează numai cu solvenți cu volatilitate mare stratul de lac format nu este omogen ci este o peliculă tulbure, albă, chiar cu crapaturi.

Uscarea rapidă determină scăderea temperaturii prin evaporare putând determina depunerea umezelii din aer și precipitarea liantului.

Lacurile ce conțin solvenți cu volatilitate mare se pot utiliza doar în aer uscat sau în aparatură închisă (ex. prepararea pielii artificiale).

În practică se folosesc întotdeauna amestecuri de solvenți din toate cele trei categorii, asigurând o evaporare treptată a dizolventului din pelicula de lac.

Dacă lacul conține și diluanți trebuie avut grijă ca solvenții care se evaporă final să fie dizolvanți pentru toate componentele lacului deoarece în caz contrar pot avea loc precipitări în faza de uscare.

Un factor important este puterea de dizolvare față de lianți, plastifianți și rășini. Puterea de dizolvare se determină funcție de vâscozitatea unei soluții de o anumită concentrație.

Capacitatea de diluare este cantitatea de dizolvent mai ieftin care nu dizolvă liantul și care poate fi adăugată la o soluție dată fără a provoca tulburarea acesteia sau precipitarea ingredientelor.

Prin combinarea dizolvanților poate crește puterea de dizolvare a diverselor componente (uneori un amestec de doi nesolvenți să posede proprietăți de dizolvare bune).

Pentru ca solvenții să poată fi folosiți în amestec, ei trebuie să formeze sisteme binare sau terțiare ce țin la temperatură constantă, ceea ce asigură ca în timpul uscării compoziția dizolventului să rămână neschimbată până la sfârșitul evaporării.

Diluanții sunt solvenți care nu posedă capacitate de dizolvare a lianților și rășinilor, dar pot fi adăugați soluțiilor de dizolvanți fără a provoca tulburarea soluției sau alte inconveniente la formarea peliculei. Se adaugă atât pentru ieftinirea amestecului, cât și pentru scăderea capacității de dizolvare de către lacul de acoperire a grundului aplicat inițial (sângereare)

Pentru caracterizarea unui diluant se folosesc următoarele noțiuni:

- Capacitate de diluare reală = cantitatea de diluant ce se poate adăuga fără ca soluția să se usuce tulbure,
- Capacitate de diluare aparentă = cantitatea de diluant ce nu provoacă precipitarea liantului sau rășinii în soluție.

Există unii dizolvanți complet sau parțial compatibili cu apa care formează amestecuri binare cu punct de fierbere constant, capabili să împiedice albirea lacurilor (ex. Butanolul).

Cu excepția hidrocarburilor clorurate, solvenții sunt ușor inflamabili, vaporii lor formând amestecuri explozive. – trebuie avut grijă ca încăperile să fie bine aerisite.

Deoarece vaporii solventului sunt mai grei decât aerul, sistemul de absorbție a gazelor cu ajutorul ventilatoarelor trebuie să fie la nivelul pardoselii.

Datorită pericolului de apariție a electicității statice prin frecare, umplerea rezervoarelor de depozitare și a vaselor de recepție pentru solvenții organici trebuie făcută numai după o bună legare la pământ a acestora.

Solvenții pentru lacuri și vopsele se caracterizează prin:

- Timp de evaporare (eterul = 1),
- Limită de fierbere,
- Greutate specifică,
- Punct de inflamabilitate,
- Tensiune de vapori la 20° C,
- Putere de dizolvare pentru diverse materii prime
- Categoria de pereclitate

Clasificarea solvenților din punct de vedere chimic:

- Hidrocarburi alifatice (uleiuri minerale, benzine, eter de petrol etc)
- Hidrocarburi aromatice și produsele lor de hidrogenare,
- Hidrocarburi clorurate,
- Alcoolii,
- Cetone,
- Esteri,
- Eteri,
- Glicoli și derivați ai glicolului,
- Hidrocarburi terpenice,
- Sulfură de carbon,
- Furfurol.

Adaosuri

Cele mai simple vopsele sunt formate dintr-un pigment dispersat într-un formator de film, dizolvate într-un solvent.

Aceste sisteme nu sunt aplicabile practic datorită caracterului inferior al filmului de vopsea format.

Adaosurile se introduc în scopul de a asigura anumite proprietăți lacurilor.

Dintre acestea fac parte:

- substanțele sicative,
- substanțe ce împiedică formarea de încrețituri și bule de aer în film,
- agenți de curgere,
- substanțe contra sedimentării pigmentilor,
- substanțe fungicide sau bactericide.

În unele cazuri plastifiantii pot fi considerați ca adaosuri, dar întrucât ei se folosesc în cantități mai mari și sunt introduși în polimer e mai corect să fie considerați drept ingredient al formatorului de film.

De cele mai multe ori adaosurile sunt introduse în cantități mici.

Sicativi (substanțe de uscare)

- Uleiurile grase nesaturate se întind în straturi subțiri
- Se usucă sub acțiunea oxigenului din aer.
- Uscarea necesită timp îndelungat
- Uscarea poate fi accelerată catalitic prin adăugare de compuși metalici numiți sicativi.

Drept sicativi se folosesc compuși metalici perfect solubili în uleiurile grase asigurând repartiția uniformă a metalului în ulei. Exemple de sicativi - săpunuri metalice ale

- acizilor grași din ulei,
- acizilor rezinici,
- acizilor naftalenici,
- monoacizilor naftalenici cu catenă de lungime medie

Sicativii ca atare nu se usucă și acțiunea lor depinde de cantitatea de metal încorporată în ulei, existând pentru fiecare caz valori optime pentru diverse metale.

Uleiurile sicative se numesc și *firnisuri*.

Inițial sicativii se obțineau prin fierberea uleiului de in cu un oxid metalic, de preferință litargă (protoxid de plumb) și piroluzită (bioxid de mangan).

Deoarece conținutul de metal al acestor sicativi poate varia în limite foarte largi metoda a fost abandonată.

Prepararea sicativilor pe bază de uleiuri și rășini.

- Sunt săpunuri ale acidului gras din uleiul de in (linoleați) sau ai colofoniului
- Se prepară din acizii liberi respectivi și oxizi metalici sau săruri (acetat de plumb, clorură manganoasă, clorură de colbalt, uneori sulfați sau azotați).

Naftenati.

Acizii naftenici rezultați la prelucrarea țițeiului conduce la sicativi cu un conținut mare de metale.

Acești sicativi se folosesc în special pentru lacuri de calitate, în special lacuri industriale pe bază de rășini alchidice.

Octoați.

Componenta acidă este un acid alifatic ramificat – avantaj – nu are mirosul neplăcut al acizilor naftenici.

Au un conținut mai mare de metale (30-40%) fără a fi afectată solubilitatea bună în ulei.

Modul de acțiune al sicativilor.

Sicativii de plumb favorizează uscarea regulată începând cu stratul inferior, dar straturile superficiale rămân moi și cleioase o perioadă îndelungată.

Sicativii cu cobalt provoacă formarea rapidă a unei pojghițe superficiale, straturile inferioare întărindu-se mai greu.

Sicativii de mangan se situează între cele două straturi extreme.

Pentru o mai bună manipulare industria livrează sicativi ce conțin 2-3 metale în raport optim, astfel încât uscarea să fie uniformă.

La prepararea lacurilor albe, culoarea proprie și tendința de îngălbenire a sicativilor cu conținut de Mangan produc neplăceri, astfel încât sicativii nu trebuie să conțină Mn.

Pentru lacurile clare se folosesc sicativi de Zn în loc de Pb (care pot provoca tulbureli)

Pentru jucării se folosesc sicativii de Ca care sunt netoxici.

Acțiunea de accelerare a uscării se manifestă după minim 24 ore de la depunere pe suport și depinde de concentrația metalului raportată la ulei sau la liantul pe bază de ulei.

Valorile optime sunt tabelate în literatura de specialitate.

Plastifianți și agenți de plastifiere

- Plastificază filmele dure, casante și puțin elastice.
- Crește rezistanța la lovire, întindere, îndoire

Se folosesc la compușii macromoleculari tip nitroceluloză (majoritatea), policlorura de vinil, poliacetanul de vinil.

Produsele uleioase nu necesită plastifianți datorită elasticității conferită de partea uleioasă.

Plastifianții pentru nitroceluloză se împart în:

- plastifianți *ce dizolvă nitroceluloza*, numiți plastifianți de gelificare – sunt dizolvanți cu volatilitate extem de redusă, în majoritate esteri.
- Plastifianți *ce nu dizolvă nitroceluloza*, dar se încorporează omogen în pelicula de lac. Cel mai folosit este uleiul de ricin, care nu provoacă încheierea peliculelor, chiar dacă este adăugat în proporție mare. Se folosește în special la fabricarea pielii artificiale

- Un plastifiant ideal trebuie să imprime peliculei o elasticitate mare care să se mențină și la temperaturi joase, fără a reduce duritatea lui superficială.
- plastifianții nu trebuie să fie volatili,
- să nu producă casare filmului,
- să nu influențeze chimic liantul și pigmenții primari sau secundari.
- să aibă rezistență bună la lumină,
- insolubilitate în apă,
- nesaponificabilitate în cazul lacurilor rezistente la substanțe chimice și
- neinflamabilitate

Nu se cunoaște un plastifiant universal, în practică alegându-se varianta optimă funcție de liant sau se folosesc combinații.

Alte adaosuri pentru lacuri

- Se folosesc doar în cantități mici
- Servesc pentru:
 - îmbunătățirea unor proprietăți ale lacurilor (adaosuri ce împiedică separarea lacului la depozitare și cele ce previn uscarea superficială)
 - îmbunătățirea peliculelor formate (subst pentru mărirea luciului, pentru îmbunătățirea curgerii și pentru matizare).

Inhibitori pentru uscarea superficială

La ședere îndelungată în aer se formează o peliculă superficială la toate lacurile cu uscure oxidativă.

Ca inhibitori se folosesc:

- rezorcină,
- hidrochinonă,
- guaiacol,
- timol etc.

Un adaos prea mare de inhibitor dăunează capacității de uscure a filmului, sau chiar împiedică uscurea voselei.

Trebuie determinată cea mai bună doză de sicativ și să se folosească numai urme de inhibitor pentru formarea peliculei.

Agenți pentru prevenirea depunerii

Previn sedimentarea pigmentilor și a materialelor de umplură din lacuri

Prevenirea sedimentării se poate face prin următoarele metode:

- Mărirea vâscozității uleiului sau soluției de formator de film,
- Înlocuirea pigmentilor cu alții mai ușori
- Adăugare de coloizi sau substanțe pentru menținerea suspensiei
- Adăugarea de mici cantități de apă.

O formă specială a depunerii pigmentilor o constituie *flotarea*, care se manifestă la:

- lacurile cu bronz de aluminiu
- Lacurile multicolore la a căror preparare s-au utilizat pigmenți cu greutate specifică și capacități de umectare diferite.

Pentru a împiedica flotarea se folosește ulei siliconic în proporție de 0,01%.

Agenți de îmbunătățire a curgerii

Contribuie la formarea unei pelicule netede, important mai ales în cazul vopsirii cu pensula pentru lacuri albe și de grund.

Se folosesc mici cantități de acizi organici (acid benzoic sau crotonic) pentru lacurile cu ulei sau rășini sintetice.

Pentru lacurile nitrocelulozice colorate se folosesc solvenți greu volatili, în special alcooli superiori (butanol, etilen glicol, metilen glicol)

Datorită volatilității lente mențin stratul de lac în stare mobilă și umedă o perioadă de timp suficientă ca să se uniformizeze stratul de lac aplicat, formând o peliculă netedă.

Agenții de matizare

Se folosește la lacurile incolore pentru a forma o pelicula finală cu un aspect mat, mățos.

Se folosește șelacul cu un conținut de ceară, dar și alte ceruri și săpunuri metalice (stearați și palmitați de Zn și Al). Dintre agenții anorganici se folosește silicea fin divizată.

Adaosurile de agenți de matizare pot fi folosiți și pentru lacuri colorate în cazul când pentru menținerea rezistenței la intemperii nu se admite un conținut mare de pigmenți.

Agenți bactericizi și fungicizi.

Lianții apoși, în special cei pe bază de albumină și hidrați de carbon, necesită conservare la depozitare mai îndelungată.

Agenți bactericizi folosiți: clor-fenoli și sărurile lor de Na, esteri ai acidului benzoic, esteri ai acidului hidroxibenzoic, β -naftol.

Dacă vopselele cu lianți solubili în apă sunt expuse la condiții de formare a mușgaiului se adaugă agenți antifungici și anume săruri de Cu.

Un caz special îl constituie vopselele pentru vapoare cărora li se adaugă otrăvuri pe bază de combinații de Hg și Cu ce împiedică formarea vegetației.

Vopselele protectoare pentru lemn conțin adaosuri de clornaftalină, pentaclorfenol și silicon-fluoruri.

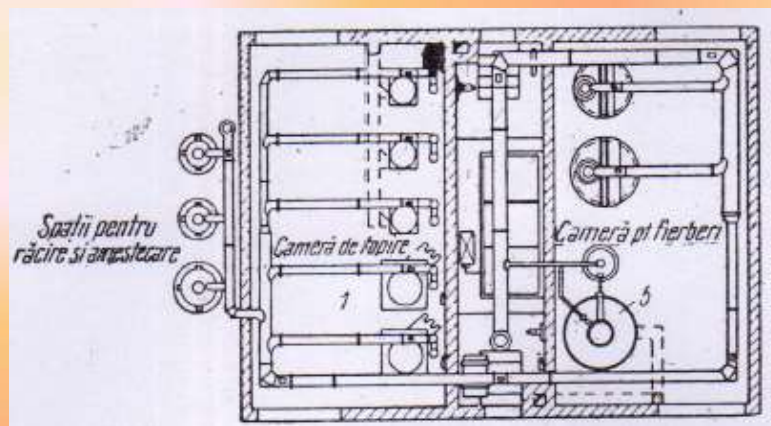
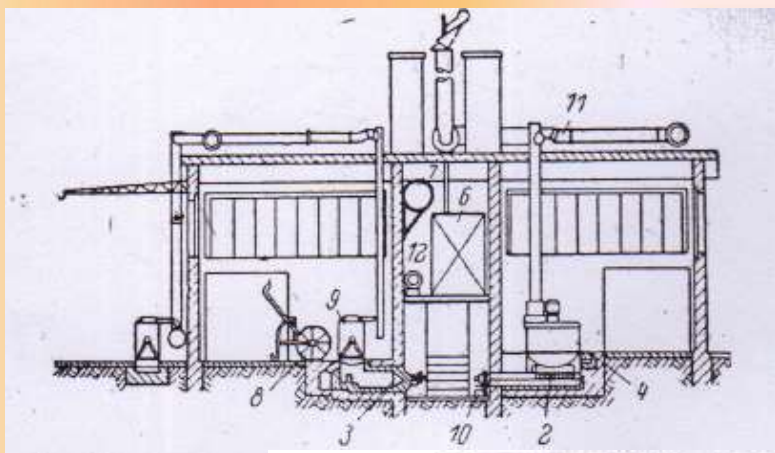
Pentru a distruge insectele prin vopsirea pereților și tavanelor se pot introduce în vopsele și o serie de insecticide de contact.

Prepararea industrială a lacurilor și vopselelor

Metodele pentru prepararea lacurilor erau conduse la început pe bază pur meșteșugărească.

Metodele de preparare a lacurilor se împarte în:

- Metode de preparare a lacurilor clare – cuprinde diverse operații de la simpla dizolvare la temperatură până la manipulări complicate de producere a reacțiilor ce au loc la fierbere sau a reacțiilor de condensare
- Prepararea vopselelor sau lacurilor de email din lacuri clare, pigmenti colorați și materiale de umplură



Instalațiile unui atelier pentru lacuri:

1 — încălzire interioară cu gaz; 2 — încălzire exterioară cu gaz; 3 — încălzire cu ulei; 4 — fierbător cu agitator; 5 — instalație de standolizare; 6 — rezervor de apă; 7 — rezervor de alimentare pentru încălzire cu ulei; 8 — cărucior de manipulare; 9 — vas normal de topire; 10 — ventilator de presiune înaltă; 11 — instalație de condensare pentru aspirarea vaporilor; 12 — pompă centrifugă cu motor.

Prepararea lacurilor clare

Lacurile clare sunt produse intermediare pentru prepararea vopselelor colorate sau pot fi comercializate ca atare ca vopsele pentru obținerea straturilor incolore.

Lacurile clare care servesc pentru prepararea vopselelor pigmentate se numesc lacuri pentru amestecare cu culori.

Lacurile pe bază de celuloză pot fi:

- Lacuri clare,
- Grunduri neuleioase
- Lacuri pentru folii,
- Lacuri pentru piele.

Lacurile pe bază de ulei pot fi condiționate ca lacuri de acoperire tip:

- Lacuri pentru mobile și bănci,
- Lacuri pentru dusumele,
- Lacuri pentru bărci,
- Lacuri de aur sau argint pentru lăcuirea metalelor (ex.cutii de conserve)
- Lacuri de bronz pentru decorații,
- Lacuri de efect

Printre vopselele nepigmentate pot fi incluse și lacurile de asfalt, deși ele nu sunt nici transparente nici clare.

Prepararea lianților

Cuprinde toate etapele care preced dizolvarea materiilor prime ce urmează a fi utilizate ca lianți. Ex:

- Fierberea de standolizare aplicată uleiurilor sicative folosite în lacurile pe bază de ulei,
- La combinarea uleiurilor cu rășini prima etapă este topirea copalului în ulei,
- În cazul rășinilor sintetice se efectuează uneori fierberea cu ulei,
- La lacurile de asfalt se efectuează întâi o etapă de topire.

O simplă dizolvare ca în cazul nitrocelulozei nu reprezintă etapă de pregătire.

Prepararea liantului este o etapă importantă mai ales la fabricarea lacurilor de ulei, în cazul rășinilor sintetice acestea fiind livrate sub formă de soluție.

În cazul lacului de copal pregătirea începe cu sortarea copalului, urmată de o mărunțire preliminară pentru a obține dimensiuni uniforme ale bucăților, respectiv o topire uniformă. Praful de copal se prelucrează rar deoarece generează topituri închise la culoare.

La prepararea lacurilor din ulei de lemn chinezesc trebuie avută în vedere tendința pronunțată de polimerizare a uleiului. În acest caz polimerizarea uleiului se face până aproape de punctul de gelificare, lacurile obținute fiind cele mai bune în ceea ce privește uscarea, rezistența la apă, formarea florilor de gheață etc.

Pentru a păstra o culoare cât mai deschisă a lacurilor clare și pentru prevenirea incendiilor, fierberea lacurilor pe bază de ulei se realizează în atmosferă de gaz inert, de preferință dioxid de carbon.

Pentru a îmbunătăți elasticitatea și capacitatea de întindere și pentru ieftinire se fierb și rășinile alchidice cu cantități suplimentare de uleiuri și rășini.

Deoarece în rășinile alchidice condensarea glicerinei cu acidul ftalic conduce la rețele tridimensionale este necesar ca fierberea ulterioară cu ulei să fie efectuată la temperaturi de 240-250°C, uleiul se adaugă în cantități mici și fierberea se realizează până ce se obține o limpezire completă.

Lacurile asfaltice se prepară încălzind în prealabil asfalturile la peste 300°C și apoi se adaugă uleiul de in standolizat, de cele mai multe ori sub formă de ulei albastru, adăugând uneori pentru îmbunătățirea compatibilității celor două componente și rășini ce conțin colofoniu.

Aparatura pentru fierberea rășinilor și uleiurilor.

În fabricile mici fierberea se realizează în cazane mici, deschise, cilindrice sau puțin conice, îngustate la partea inferioară, cu fundul rotund de capacitate 200 sau 500 l încălzite cu gaz. În fabricile mari aceste cazane folosesc pentru topiri de încercare, care se efectuează înaintea fierberii propriuzise a rășinii sau a uleiurilor, mai ales atunci când se folosesc materii prime noi, ale căror proprietăți nu se cunosc.

- Cazanele sunt din oțel aliat cu cupru, partea cilindrică fiind din aluminiu. Pentru scopuri speciale se folosesc cazane emailate sau placate cu nichel.
- Prin suspendare în stative cu roți ele pot fi transportate în camere de răcire pentru răcirea mai rapidă a topiturii rășină-ulei.
- Închiderea se face prin capace din tablă zincată sau de aluminiu, care se racordează la conductele de aspirație sau la instalația de condensare.
- Agitatorul trebuie să fie din oțel sau aluminiu. Se mai pot folosi pentru amestecare bioxidul de carbon și agitatoare speciale.

La fabricile mari se folosesc cazane fixe încălzite cu gaze sau păcură cu capacitate de 3-5 m³, prevăzute cu agitator și hotă de ventilație.

Pentru prepararea lacurilor se mai folosesc aparate de eterificare, de tipul celor folosite pentru rășinile alchidice și cele eterificate.

Umplerea cazanelor se face de obicei la cca 50% din capacitate deoarece servesc și ca vase de diluare.

Prepararea soluțiilor lacurilor clare

La prepararea lacurilor pe bază de ulei această etapă reprezintă doar o diluare a topiturii de ulei și rășină. Diluația se realizează imediat după fierbere, după răcirea amestecului. Acest lucru e valabil și pentru lacurile cu rășini.

După separarea impurităților și după sicativare lacurile clare preparate sunt gata de livrare.

Alți lianți se pot introduce în lacuri prin dizolvare directă în dizolvanți sau diluanți.

Atât pentru lacurile pe bază de rășini, cât și pentru lacurile celulozice se prepară mai întâi soluții etanol concentrate, care se diluează de fiecare dată și se tratează cu adaosuri.

O parte din rășinile sintetice se livrează în stare dizolvată (rășini fenol sau ureomelaminice) astfel încât să nu necesite o diluție suplimentară.

Pentru prepararea lacurilor clare se folosesc cazane cu agitatoare speciale, uneori cu manta cu abur, cu capacități de 200 l până la metri cubi.

Pentru capacități mai mici se folosesc vase obișnuite cu agitatoare rapide, fixe sau mobile.

Pentru prepararea soluțiilor de rășini acide (ca șelac sau colap) se folosesc vase de oțel căptușite antiacid.

La dizolvarea nitrocelulozei se procedează astfel:

- Se face o suspensie de nitroceluloză într-un nesolvent (hidrocarburi aromatice sau alcooli) și adăugând apoi dizolvantul propriu-zis, sau
- Se adăugă porțiuni mici de nitroceluloză în amestecul de dizolvanți

Industrial, vasele cu agitator folosite pentru dizolvare sunt dispuse astfel încât dizolvantul se adaugă cu ajutorul unor dispozitive de dozare și materialul dizolvat se evacuează prin ventile situate pe fundul vasului.

Rășinile necesare preparării nitro-lacului se dizolvă fie separat, fie se adaugă în bucăți în timpul operației de dizolvare.

Plastifianții dacă sunt uleioși se adaugă direct, dacă sunt solizi se dizolvă în prealabil.

Reglarea vîscozității se face prin adăugare de mici cantități de nitroceluloză cu vîscozitate foarte mare.

Pentru a evita pierderile prin volatilitate lacurile se dizolvă în butoaie rotative cu sau fără șicane sau în vase obișnuite cu agitator.

Datorită caracterului acid al rășinii solubile în spirt trebuie folosite materiale antiacide de construcție a utilajelor sau căptușeală antiacidă.

Limpezirea lacurilor clare

În lacurile clare proaspete mai există încă impurități, care trebuie îndepărtate înainte de livrarea lacului sau de utilizarea lui ca lac de amestecare cu coloranți.

Inițial separarea se făcea prin depozitare și decantare, timp de câteva luni, obținând în același timp și o maturare a lacului și o bună reglare a viscozității.

Industrial etapa se realizează prin centrifugare sau (pentru soluțiile de rășini) trecere pe filtre cu pânză sau pungi.

Pentru a crește debitul filtrării, de multe ori aceasta se realizează la cald.

Centrifugile se mai folosesc și pentru îndepărtarea din lacurile pigmentate a particulelor prea mari de pigment, insuficient dispersate la frecarea vopselelor.

Prin alegerea adecvată a numărului de turații se poate realiza o separare ce îndepărtează doar particulele mari și nu sparge suspensia.

Prepararea vopselelor pigmentate

Cantitativ, lacurile calre joacă un rol mai mic decât lacurile pigmentate.

În cazul lacurilor colorate se urmărește o dispersie cât mai bună a pigmentilor și materialelor de umplutură în liant sau în lacul clar preparat. Un astfel de amestec fin dispersat se numește lac frecat.

Obținerea unei vopsele gata pigmentate implică următoarele faze:

- Prepararea unei suspensii de pigment în liant,
- Frecarea
- Filtrarea
- Nuanțarea.

Prepararea dispersiei și frecarea vopselei pigmentate

Prepararea dispersiei de pigment în liant și formarea unei paste mai mult sau mai puțin vâscoase cu aspect de chit are ca scop:

- umezirea pigmentilor,
- prevenirea formării de praf nedorit în sala morilor și
- ușurarea operației de frecare.

Pentru prepararea dispersiei se utilizează mașini de amestecat și malaxat, ultimele de obicei în execuție basculantă, prevăzute cu manta de încălzire și răcire.

În aceste mașini pigmentii sunt amestecați cu o cantitate cât mai mică de ulei sau lac, fiind necesară răcirea pentru îndepărtarea căldurii de frecare.

Efectul de dispersare e f.bun pentru pigmentii cu granulație fină încât nu mai este necesară trecerea ulterioară a vopselei pe valțul triplu, produsul fiind adus în starea finală, bun de utilizare printr-o simplă centrifugare.

Frecarea se realizează în mori cu pâlnie, pe valțuri, sau în mori cu bile.

În *morile cu pâlnie* frecarea are loc între discuri șlefuite din porțelan dur sau alt material asemănător, din care numai unul se rotește în jurul unui ax vertical. Presiunea de frecare poate fi reglată funcție de finețea dorită.

În general nu este suficientă o singură trecere a vopselei prin morile cu pâlnie. Deoarece aceste mori au productivitate scăzută, ele se întrebuintează numai în cazuri speciale sau pentru încercări de laborator.

Morile cu valțuri sunt compuse din unul, două sau trei agerate cu valțuri care se folosesc în industria lacurilor. Materialul de frecat este fărâmițat pe valțurile posterioare ce acționează prin fricțiune, valțul anterior servind numai la preluare. Valțurile sunt construite din fontă turnată în cochilie cu duritate superficială maximă posibilă și pot fi reglate prin presiune hidrolică.

Însușirile caracteristice ale valțurilor sunt:

- Răcirea uniformă a valțurilor pe toată lățimea lor,
- Montarea unui reductor cu două viteze pentru schimbarea în mers,
- Așezarea judicioasă a motorului pe suportul inferior,
- Acționarea prin curele trapezoidale,
- Etanșarea laterală la pereții frontali ai valțurilor prin bacuri în formă de pâlnie,
- Desprinderea materialului de pe valț într-o poziție unghiulară avantajoasă și reglabilă.

La o serie de pigmenți, în special pigmenții organici de culoare roșir, o frecare puternică pe valțuri de oțel duce la schimbarea culorii înspre brun.

Pentru procesarea acestui tip de coloranți este necesară folosirea de valțuri speciale cu cilindri din porțelan sau din piatră.

Pentru prepararea lacurilor ce conțin dizolvanți ușor volatili sau amestecuri complicate de dizolvanți se întrebuintează *mori cu bile* deoarece în timpul frecării este exclusă posibilitatea pierderii prin volatilitate a solventului. Aceste mori au avantajul că nu necesită supraveghere și dă dispersii foarte fine de pigmenți

Morile cu bile se construiesc cu manta din gresie sau oțel, cu sau fără răcire și se umplu cu bile din porțelan sau oțel.

Raportul optim pentru funcționarea și productivitatea aparaturii, între cantitatea de lac, pigment și bilele de măcinare, precum și turația optimă trebuie stabilite în fiecare caz în parte.

Vopselele colorate pe bază de dispersii apoase se prepară prin umezirea prealabilă a pigmentilor cu apă sau coloizi protectori dizolvați, iar dispersia se prelucrează apoi prin agitare.

Și în acest caz se realizează o repartiție mai bună a pigmentilor dacă coloranții respectivi se trec pe un valț pentru omogenizare.

Frecarea are o influență favorabilă asupra luciului și netezimii peliculelor de vopsele și mai ales asupra capacității de pulverizare a colorantului de dispersie.

Filtrarea lacurilor pigmentate

Se realizează în scopul îndepărtării particulelor cu dimensiuni mari, care ar putea produce neregularități în suprafața lucioasă a filmului format.

În cazurile cele mai simple se filtrează pe site de metal sau pe filtre de țesătură de sârmă, dar operația durează prea mult la materialele pigmentate.

Se preferă folosirea centrifugelor pentru lacuri.

Centrifugarea se aplică pentru toate produsele în serie, cum ar fi:

- Lacuri albe profesionale,
- Lacuri de cuptor pe bază de rășini sintetice,
- Lacuri auto pe bază de rășini sintetice,
- Nitro-lacuri și lacuri combinate,
- Lacuri pentru otică,
- Lacuri pentru piele.

Nuanțarea lacurilor colorate

Dacă se observă după finisarea produsului pigmentat că nu a fost obținută tonalitatea cerută, trebuie potrivită nuanța.

De obicei se compară cu etalonul lacului pigmentat regulat, după efectuarea unei vopsiri de probă pe sticlă, metal sau lemn.

Compararea cu etalonul se face prin metode spectrofotometrice.

Pentru nuanțare se folosesc culorile de bază sau culorile etanol, în diverse tonuri de culoare, care se freacă de fiecare dată cu același lac pentru amestecare cu pigmenți.

Pentru a ușura depozitarea acestor culori de nuanțare, frecarea are loc cu lianți pentru lacuri care au compatibilitate cât mai largă (ex paste plastifiante pentru toate tipurile de lacuri nitro-celulozice sau paste uleioase).

Pentru nuanțare se pot folosi și masele nitrocelulozice de vălțuire, disponibile comercial sub formă de paiete fine. Ele se pretează bine pentru nuanțare datorită gradului lor mare de dispersare.

